



**DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE CHIMICHE
UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI SASSARI
DIPARTIMENTO DI CHIMICA**

**REATTIVITA' DI LEGAMI C-H IN 2,2'-BIPYRIDINE PROMOSSA DA
METALLI DEL GRUPPO DEL PLATINO**

**Tesi di Dottorato di:
Dott. Giacomo Luigi Petretto**

**Il Supervisore
Dott. Antonio Zucca**

**Il Coordinatore
Prof. Giampaolo Giacomelli**

XXI Ciclo, 2005-2008

Ringraziamenti:

Arrivato a questo punto, che non è un traguardo ma solo e unicamente un trampolino di lancio, mi sento in dovere di fare alcuni, sentiti, ringraziamenti:

Primo fra tutti, desidero ringraziare il mio “amico supervisore” Dott. Antonio Zucca per tutto quello che ha fatto per me da quando ho iniziato la mia esperienza nella ricerca.

Ringrazio particolarmente il Prof. Giovanni Minghetti, per i suoi preziosi consigli, la sua disponibilità e gli insegnamenti.

Un sentito ringraziamento va al Prof. Sergio Stoccoro per i preziosi consigli, la pazienza e soprattutto per la sincera amicizia.

Ringrazio il Prof. Mario Manassero dell’Università degli studi di Milano per aver messo a disposizione i dati sperimentali delle strutture, anche prima della pubblicazione.

Ringrazio il Prof. Jonathan Rourke dell’Università di Warwick per l’accoglienza e l’ospitalità durante il periodo all’estero.

Ringrazio inoltre tutti i colleghi dell’Università di Warwick per l’accoglienza e per aver reso i sei mesi trascorsi in Inghilterra più semplici e divertenti.

Ringrazio tutti i colleghi, in particolare, Fabio, Laura, Fabrizio, Salvatore, Satya, Aga, Federico e tutti coloro che ho dimenticato di scrivere, per essermi stati vicino ed aver reso più facile e divertente questo periodo di dottorato.

I colleghi: Giuseppe Alesso, Alessandro Sini, Diletta Cordeschi, Emilio Napolitano, Maria Luisa Cabras e Alberto Mannu per tutto il tempo trascorso insieme.

Ringrazio Valentina, per avermi sempre sopportato, sostenuto e incoraggiato, per avermi ascoltato e aver trovato la risposta in ogni occasione.

Ringrazio infine la mia famiglia per avermi permesso di arrivare a questo punto, senza la quale non sarei riuscito ad ottenere tutti questi brillanti risultati.

GRAZIE A TUTTI

Parte di questa tesi è stata pubblicata nei seguenti articoli:

“Dinuclear C,N,C cyclometallated platinum derivatives with bridging delocalised ligands. Four fold deprotonation of 6,6'-Ph₂-2,2'-bipyridine, L, promoted by “Pt(R)₂” fragments (R=Me,Ph). Crystal structures of [Pt₂(L-4H)(3,5-Me₂py)₂] and {Pt₂(L-4H)(dppe)}₂ (dppe = 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane). X-ray powder diffraction of [Pt₂(L-4H)(CO)₂]}”. A. Zucca, G. L. Petretto, S. Stoccoro, M. A. Cinellu, G. Minghetti, M. Manassero, C. Manassero, L. Male, A. Albinati. *Organometallics*, **2006, 25, 2253-2265.**

“Dinuclear platinum(II) complexes with bridging twofold deprotonated 2,2':6',2''-terpyridine. New molecules with a 3,5-diplatinated-pyridyl inner core: [Pt₂(terpy-2H)](Me)₂(L)₂], [Pt₂(terpy-2H)(X)₂(L)₂] and [Pt₂(terpy-2H)(H)₂(L)₂] (L= neutral ligand; X= halide). Crystal and molecular structure of [Pt₂(terpy-2H)(Cl)₂(PPh₃)₂]}”. S. Stoccoro, A. Zucca, G. L. Petretto, M. A. Cinellu, G. Minghetti, M. Manassero, *J. Organomet. Chem.*, **2006, 691, 4135-4146.**

“Cyclometalated Platinum(II) Hydrides with Nitrogen Ligands”. Zucca, A.; Stoccoro, S.; Cinellu, M. A.; Petretto, G. L.; Minghetti, G. *Organometallics*; **2007**; 26(23); 5621-5626.

“N,C “Rollover” Cyclometalated Platinum(II) Hydrides: Mono- and Polynuclear Derivatives” Giovanni Minghetti, Sergio Stoccoro, Maria Agostina Cinellu, Giacomo Luigi Petretto and Antonio Zucca, *Organometallics*; **2008**; 27; 3415-3421.

“Cyclometallation of 2,2'-bipyridine. Mono and Dinuclear C,N Platinum(II) derivatives”. Antonio Zucca,* Giacomo Luigi Petretto, Sergio Stoccoro, Maria Agostina Cinellu, Mario Manassero, Carlo Manassero and Giovanni Minghetti, (*spedito per la pubblicazione*)

SOMMARIO:

Premessa	pag. 5
Stato dell'arte	pag. 7
Derivati ciclometallati "rollover"	pag. 11
Specie mononucleari	pag. 18
Specie dinucleari	pag. 28
Specie etero bimetalliche	pag. 37
Attivazione Intermolecolare	pag. 43
Idruri di platino(II) con leganti azotati	pag. 45
Specie idruriche mononucleari con sistemi tridentati N,N,C	pag. 56
Ciclometallazione "classica" N,N,C della 6,6'-difetil-2,2'-bipiridina	pag. 60
Rollover di palladio, inserzione del CO nel Pd-C(3)	pag. 67
Sistemi carbenici ciclometallati	pag. 70
Parte sperimentale	pag. 77
Bibliografia	pag. 111

Premessa:

Da moltissimo tempo sono conosciuti composti dei metalli di transizione puramente inorganici nei quali molecole neutre o anioni (leganti) sono uniti al centro metallico mediante legami σ o π (composti di coordinazione). I derivati organometallici, contenenti, per definizione, legami metallo-carbonio, sono considerati più “giovani” di quelli puramente inorganici e sono stati ritenuti sin dalla loro scoperta relativamente meno stabili. Il capostipite di questi derivati è il cosiddetto sale di Zeise, $K[Pt(Cl)_3(etilene)]$, ottenuto casualmente quasi duecento anni fa, ma caratterizzato solo di recente anche nello stato solido. La risoluzione della struttura ai raggi X ha mostrato che l’olefina si dispone nello spazio perpendicolarmente rispetto al piano di coordinazione del platino, essenzialmente per ragioni steriche.

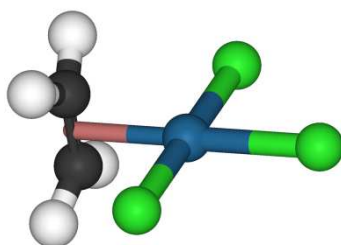


Figura 1

Parallelamente alla chimica metallorganica dei metalli di transizione si è enormemente sviluppata la chimica dei metalli del “main group”: valga per tutti l’esempio dei Grignard. Allo sviluppo della chimica organometallica negli anni recenti ha largamente contribuito la disponibilità di nuovi metodi sperimentali (spettroscopici e non) e di calcolo, che consentono ora la completa caratterizzazione anche di specie poco stabili in condizioni “normali” e forniscono preziose informazioni sulla loro reattività. L’importanza assunta negli ultimi 50 anni dai derivati metallorganici dei metalli di transizione è testimoniata dai premi Nobel assegnati a G. Natta e K. Ziegler, 1963; G. Wilkinson, e E. O. Fisher, 1973; J. M. Lehn, D. J. Cram e C. J. Pedersen, 1987; R. H. Grubbs, R. R. Schrock e Y. Chauvin, 2005.

Nell’ambito dei derivati di questi elementi, attualmente uno dei temi di maggior interesse è la costruzione di legami metallo-carbonio per attivazione di legami C-H. L’attivazione “metal-mediated” di tale legame è perseguita sia per ottenere nuove specie di interesse intrinseco per le possibili applicazioni in campi diversi che

spaziano da quello dei nuovi farmaci a quello dei materiali innovativi, sia perché l'attivazione di tale legame è fondamentale in chimica organica per la funzionalizzazione di molecole, tra cui alcune anche di grande interesse industriale. Basta citare a questo proposito gli enormi sforzi dedicati all'attivazione di un legame C-H nel metano, principalmente in vista di un processo industrialmente compatibile per la produzione di metanolo. E' opportuno sottolineare che in questo quadro la costruzione del legame metallo-carbonio si intreccia spesso strettamente a quello del legame metallo-idrogeno (derivati idrurici).

Sono due le principali vie di attivazione note: *Intermolecolare* ed *Intramolecolare*. Nel primo caso la reazione avviene tra un centro metallico ed una molecola non coordinata al metallo stesso, nel secondo caso invece, è prevista una preordinazione tramite un atomo donatore. L'attivazione intramolecolare porta alla formazione di specie cosiddette ciclometallate. Di particolare interesse attualmente sono i ciclometallati di alcuni elementi degli ultimi gruppi (late transition metals), per esempio rodio, iridio, palladio, platino e oro con leganti azotati, soprattutto eterociclici. L'interesse verso questo tipo di composti inizialmente era dovuto alle loro applicazioni in sintesi organica¹ e nella catalisi omogenea.² Oltre a queste applicazioni tradizionali nel campo della sintesi, al giorno d'oggi i ciclometallati originati da leganti azotati, sia di tipo imminico che piridinico, con ioni in configurazione elettronica d^8 , quindi a geometria quadrato planare, sono oggetto di studi approfonditi anche per le peculiari proprietà dovute ad interazioni metallo-metallo o ad interazioni non covalenti, esempio π - π .³ In letteratura sono presenti numerosi esempi in cui specie siffatte hanno applicazioni nel campo dei nuovi materiali.⁴

Stato dell'arte:

Le ricerche sulla reattività dei leganti eterociclici azotati con ioni dei “late transition metals” in configurazione elettronica d^8 (e d^{10}), hanno avuto grandissimo sviluppo negli ultimi venti-trent'anni. Fra gli eterocicli studiati, di particolare rilevanza i sistemi contenenti i cicli della piridina, del pirazolo e, più recentemente, dell'imidazolo. Oltre alle molecole più semplici, negli anni le ricerche si sono estese a molecole molto più complicate, capaci di soddisfare, nella loro azione di leganti, specifiche esigenze elettroniche o steriche. Tutto questo ha portato ad un esteso e sofisticato lavoro di sintesi di nuovi leganti, compresi recentemente leganti chirali.

Per quanto riguarda in particolare l'anello piridinico, le ricerche hanno interessato sia la piridina stessa, sia leganti tradizionali come la 2,2'-bipiridina o la terpiridina e i rispettivi derivati variamente sostituiti. Molti e svariati sono i tipi di leganti contenenti anelli della piridina attualmente disponibili. Con questo tipo di leganti un intento largamente perseguito è stato quello di ottenere specie ciclometallate per attivazione intramolecolare di legami C-H. I legami attivati hanno riguardato i sostituenti in 2 nel caso delle piridine e in 6 o 6,6', nel caso per esempio delle 2,2'-bipiridine. Per attivazione di legami C-H dei sostituenti dell'anello piridinico si è ottenuta una grande varietà di ciclometallati: questi includono anelli $N^{\wedge}C$ a cinque o a sei atomi risultanti dall'attivazione di C-H sia aromatici che benilici ed alifatici. Oltre ai semplici composti $N^{\wedge}C$, esemplificati dai derivati ottenuti per ortometallazione della 2-fenil-piridina, grande attenzione è stata dedicata a specie terdentate, di cui sono ben noti esempi con sequenze di atomi diversi.

Nel caso del palladio(II) e del platino(II) oltre ai derivati $N^{\wedge}N^{\wedge}C$,⁵ sono noti anche sistemi $N^{\wedge}C^{\wedge}N$,⁶ complessi tipo “pincer” o, ancora, sistemi $C^{\wedge}N^{\wedge}C$,^{7,3a} molto rari ed interessanti, aventi la non comune sequenza di atomi coordinati al metallo che prevede due carboni in *trans* uno rispetto all'altro.

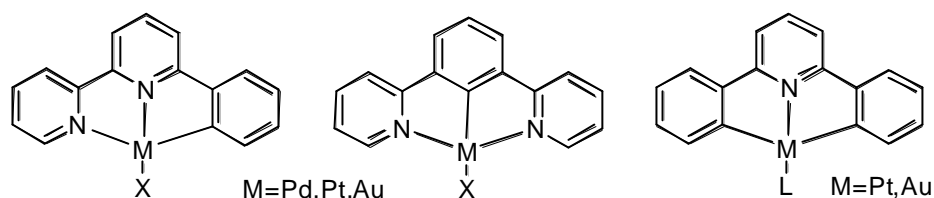


Figura 2

Da tempo, nel laboratorio dove è stata svolta questa tesi di dottorato, si studia il comportamento di 2,2'-bipiridine-6-sostituite nei confronti dell'attivazione intramolecolare di legami C-H mediata da Pt(II), Pd(II) e Au(III).¹⁸ L'attivazione di un legame C-H del sostituente in 6 nelle 2,2'-bipiridine-6-sostituite, a formare ciclometallati N^N^C, è ora una reazione ben conosciuta; una notevole varietà di derivati è stata sintetizzata, pienamente caratterizzata e molti aspetti della loro reattività e delle loro proprietà sono stati riportati. Lo studio ha mostrato che la reazione è dipendente da diversi fattori, come le caratteristiche elettroniche e steriche del sostituente in 6 o la natura del derivato del metallo utilizzato come mediatore dell'attivazione.

Recentemente nel nostro laboratorio è stata conseguita anche l'attivazione di un diverso tipo di legame C-H, cioè quello di un legame dell'anello piridinico, a formare ciclometallati a cinque atomi con anello N',C(3).

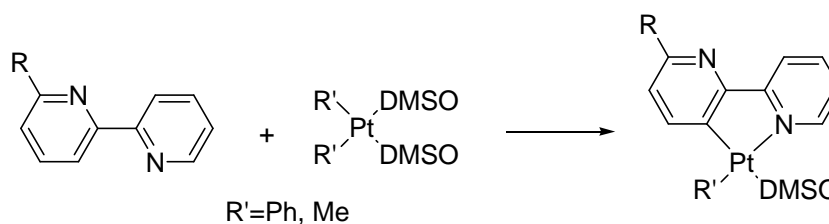


Figura 3

Questo comportamento, ancorché non senza precedenti, (in passato era stato osservato in un derivato di Ir(III)⁶) è tuttora molto raro. Nel caso del platino era stato riportato solo con 2,2'-bipy N mono-sostituite⁸ o, ancora, in un riarrangiamento termico descritto da Young e collaboratori in una comunicazione priva di parte sperimentale del 1985.⁹ L'attivazione di questo legame dell'anello eterociclico è mediata da derivati di platino particolarmente elettron-ricchi, tipicamente quali $[\text{Pt}(\text{R}')_2(\text{DMSO})_2]$, ($\text{R}' = \text{Me, Ph}$). (Si osservi che derivati di platino(II) contenenti leganti azotati coordinati al frammento “ $\text{Pt}(\text{Me})_2$ ” sono ora tra i soggetti più studiati nel quadro delle indagini sull'attivazione di un legame C-H del metano.) I risultati finora pubblicati, relativi a questa particolare e inusuale ciclometallazione, avevano evidenziato che essa può essere conseguita, per lo meno in condizioni abbastanza blande, soltanto nel caso delle 2,2'-bipiridine 6-sostituite. Una serie di derivati N',C(3) ciclometallati, $[\text{Pt}(\text{R}')(\text{N}',\text{C}(3)(\text{L}'))]$, ($\text{R}' = \text{Me, Ph}$; $\text{L}' =$ legante neutro) era

stata descritta e diversi aspetti della loro reattività indagati. Si era per esempio trovato che la reazione con HCl provoca la rottura del legame Pt-R con sostituzione di R da parte del cloruro e questo aveva consentito la sintesi di una nuova serie di derivati, $[\text{Pt}(\text{Cl})(\text{N}',\text{C}(3)(\text{L}'))]$, con arrangiamento *trans*-Cl-Pt-C, molto utile in vista di ulteriori studi di reattività, con particolare riferimento a reazioni di sostituzione. In effetti questi ciclom metallati monomeri, di entrambe le serie, sono di notevole interesse, soprattutto per la presenza nella molecola di un atomo di azoto sp^2 non impegnato nella coordinazione, per il quale è ipotizzabile una spiccata reattività, per esempio in reazioni di protonazione o di coordinazione ad un secondo centro metallico. La capacità dei monomeri a coordinarsi, attraverso l'atomo di azoto, ad un secondo centro metallico era già stato accertato con la costruzione di alcune specie dinucleari di platino(II). In questi derivati dinucleari i centri metallici sono collegati fra loro da un sistema ad anelli fusi altamente delocalizzati.

Alla luce dei risultati conseguiti in precedenza e sopra in breve riportati e commentati, si è deciso di continuare le ricerche sull'attivazione di legami C-H nelle 2,2'-bipiridine con la mediazione di derivati elettron ricchi in configurazione d^8 . Si è in precedenza sottolineato che l'attivazione di un legame C-H dell'anello di una piridina, a formare non usuali ciclom metallati $\text{N}',\text{C}(3)$, sembrava ristretta al caso delle 2,2'-bipiridine 6-sostituite; vari tentativi di estendere la reazione alla 2,2'-bipiridina non sostituita erano stati infruttuosi. L'ottenimento di ciclom metallati $\text{N}',\text{C}(3)$ della semplice 2,2'-bipiridina significherebbe dare alla reazione un carattere più generale e consentirebbe di ottenere molecole più semplici e meno condizionate da fattori di tipo sterico od elettronico legati alla specifica natura dei sostituenti in 6. In particolare questo potrebbe influenzare notevolmente la reattività dell'azoto non impegnato nel legame con il metallo, rispetto alle reazioni di protonazione e di donazione ad altri centri metallici. Inoltre dovrebbe permettere di ottenere, nel caso di derivati quadrato planari, molecole completamente piatte di potenziale interesse in vari campi.

Conseguito il primo risultato, cioè trovate le condizioni sperimentali atte ad attivare il legame C(3)-H di uno degli anelli piridinici della 2,2'.bipiridina non sostituita, lo studio si è così articolato:

1) Sintesi di specie mononucleari, $[\text{Pt}(\text{R})(\text{N}',\text{C}(3))(\text{L}')]$. (R= Me, L' = legante neutro)

- 2) Reazioni con HCl: sintesi di specie mononucleari $[\text{Pt}(\text{Cl})(\text{N}',\text{C}(3))(\text{L}')]$.
 - 3) Reazioni di protonazione con acidi ad anione non coordinante: sintesi di specie cationiche,
 - 4) Attivazione di un secondo legame C-H: sintesi di specie omodinucleari simmetriche e non simmetriche. Il di-anione formato è un sistema altamente delocalizzato, coordinato a ponte tra i due platini e $\text{N}',\text{C}(3)$ ortometallato ad entrambi.
 - 5) Primi esempi di sistemi eterodinucleari, platino-palladio e platino-rodio.
 - 6) Sintesi di idruri mono e polinucleari: $[\text{Pt}(\text{H})(\text{N}',\text{C}(3))(\text{L}')]_n$ e $[\text{Pt}(\text{H})(\text{N}',\text{C}(3))]_n$.
- Inoltre alcuni dei risultati conseguiti in relazione ai punti 1-6 hanno indotto alcune ricerche particolari:
- a) L'ottenimento dei rarissimi complessi idrurici, stabilizzati solo da leganti azotati, ha indotto una rivisitazione di alcune specie $[\text{Pt}(\text{H})(\text{N},\text{N},\text{C})]$ ($\text{N},\text{N},\text{CH} = 2,2'$ -bipy-6-sostituite), in precedenza riportate solon come comunicazione preliminare.
 - b) L'ottenimento di specie eterobinucleari di platino-palladio ha indotto un primo sondaggio sulla reattività del legame Pd-Carbonio rispetto a reazioni di inserzione, esempio con CO.
 - c) Infine è stata riesaminata anche la reattività della 6,6'-difenil-2,2'-bipiridina

Durante il triennio del dottorato, a partire da marzo 2008, il lavoro è proseguito per sei mesi nel laboratorio del Prof. Jonathan Rourke, presso l'Università di Warwick, Coventry (Regno Unito), al fine di approfondire lo studio e la conoscenza dell'argomento, con l'ausilio di ulteriori apparecchiature. Durante questo stage, sempre nell'ambito dell'attivazione di legami C-H in eterocicli azotati, si è proceduto alla sintesi e caratterizzazione di specie carbeniche di platino(II) ciclometallate.

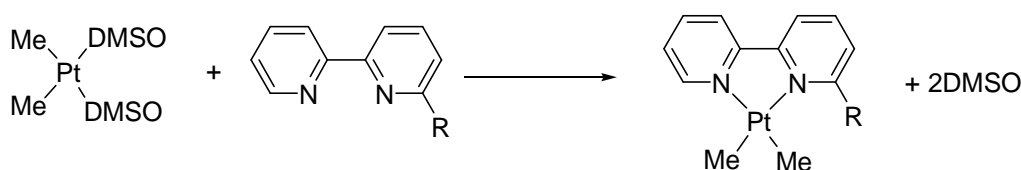
1) Derivati ciclometallati “rollover”

Come già accennato nella premessa i complessi ciclometallati di platino con leganti azotati hanno da sempre suscitato grande interesse per via dell'ampio range di potenziali applicazioni.¹⁰ In particolare, i derivati di platino(II) sono stati studiati, tra l'altro, come chemosensori¹¹, switches,¹² macchine molecolari,¹³ cristalli liquidi,¹⁴ e dispositivi luminescenti.¹⁵ Specie quadrato planari di platino(II) e palladio(II) sono state anche usate come "building blocks" per sistemi supramolecolari¹⁶ o dendrimeri.¹⁷

Oltre all'interesse dovuto alle potenziali applicazioni dei complessi ciclometallati, la reazione di formazione di un ciclo ottenuto per attivazione di un legame C-H è di particolare interesse vista la stretta relazione esistente tra attivazione di legami C-H intramolecolare e intermolecolare. E' generalmente accettato che i meccanismi delle due reazioni siano simili, così che la comprensione del meccanismo di attivazione intramolecolare può aiutare nel fare luce sulla comprensione del meccanismo di attivazione intermolecolare.

Nonostante il gran numero di lavori e di studi fatti sulle 2,2'-bipiridine, questa classe di leganti, a cui si può attribuire l'etichetta di leganti azotati classici, ancora oggi può essere considerata come argomento di ricerca di grande attualità. Ne è un esempio il comportamento di coordinazione rollover, riscontrato in determinate condizioni di reazione. Come accennato tale reazione si basa sull'attivazione del legame C(3)-H di un anello piridinico: la biperidina si comporta da legante anionico bidentato N⁻C in luogo della classica coordinazione N⁺N.²²

Il meccanismo ipotizzato per questa reazione prevede la formazione dell'addotto [Pt(N-N)Me₂] come intermedio di reazione, seguito da addizione ossidativa del legame C(3)-H e della conseguente eliminazione di metano o benzene, a seconda del derivato di platino(II) utilizzato. Young e collaboratori hanno riportato⁹ evidenze per un comportamento nucleofilo del derivato elettronricco di platino [Pt(R)₂(DMSO)₂], senza però entrare nel dettaglio dei dati sperimentali.



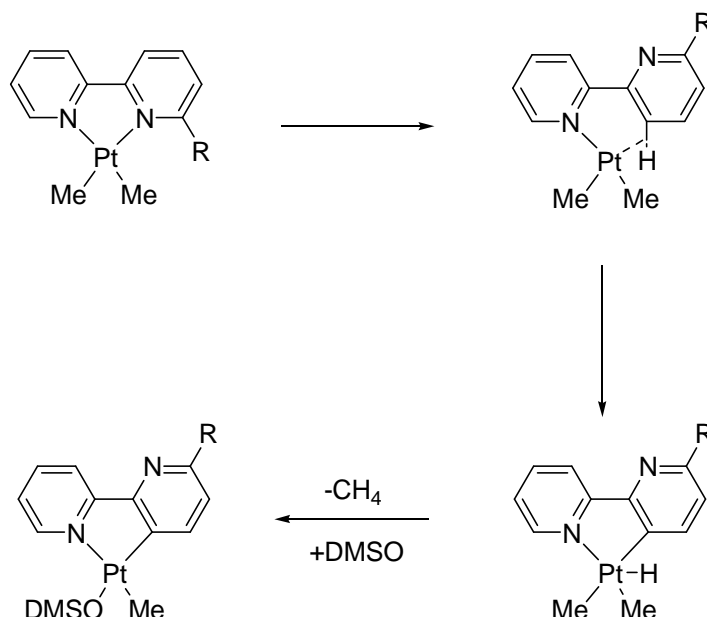


Figura 4

L'interesse verso questa particolare reazione è dovuto essenzialmente al nuovo comportamento di un così ben conosciuto legante. Inoltre la presenza dell'azoto non coordinato crea un potenziale centro di ulteriore reattività chimica, disponibile per coordinazione di altri metalli di transizione o per la protonazione. Come già accennato la coordinazione di un secondo metallo ha avuto successo in passato solo nel caso di bipyridine recanti sostituenti aromatici in posizione 6, come la 6-Ph-2,2'-bipyridina, 6,6'-Ph₂-2,2'-bipyridina o la 2,2':6',2''-terpiridina. Tali leganti con rapporto stechiometrico legante:platino 1:2 danno luogo ad attivazioni multiple di legami C-H. Con questa reazione si isolano dei complessi dinucleari contenenti due atomi di platino connessi elettronicamente tra di loro attraverso un sistema estesamente delocalizzato. Questo è evidenziato anche dal fatto che gli spettri IR di specie dinucleari non simmetriche aventi un monossido di carbonio legato ad un platino, mostrano che lo stiramento del CO è dipendente dal colegante sul secondo centro metallico.¹⁸

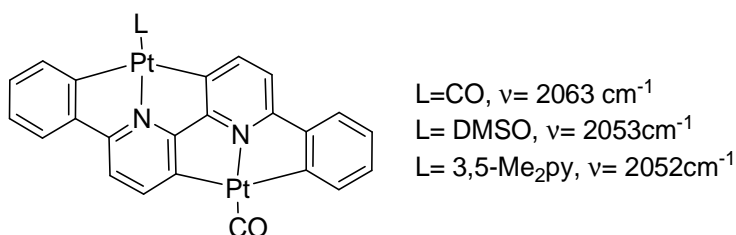


Figura 5

Recentemente presso il nostro laboratorio di ricerca, si è scoperto che forzando ulteriormente le condizioni di reazione, specificamente con il derivato $[\text{Pt}(\text{Me})_2(\text{DMSO})_2]$, si può isolare il prodotto di reazione derivante dall'attivazione C(3)-H anche sulla 2,2'-bipiridina non sostituita.



Figura 6

La reattività di questo derivato, come detto in precedenza, può essere focalizzata sia sul centro metallico che sull'atomo di azoto non coordinato, per portare alla sintesi di nuove specie mono- e di-nucleari. La ricerca ha portato all'ottenimento di un'ampia gamma di composti con diverse proprietà steriche ed elettroniche.

Risultati e discussione

1.1) Derivati ciclometallati rollover

Con l'esclusione della preliminare comunicazione di Young e collaboratori,¹⁹ la metallazione rollover N',C(3) con il platino(II) ha coinvolto sempre 2,2'-bipiridine 6 sostituite. I risultati di Young sono apparsi sin dall'inizio molto interessanti, ma non includono la sintesi di derivati mononucleari e, a parte la risoluzione di una struttura ai raggi X e la presentazione alcuni dati cinetici, sono privi di parte sperimentale.

I lavori successivi, svolti presso il nostro gruppo di ricerca, hanno rivelato che per la reazione di ciclometallazione rollover è cruciale sia la presenza di un sostituito in posizione sei, sia l'utilizzo di derivati elettron-ricchi di platino(II). In particolare si è visto che questo tipo di metallazione è dipendente dalle proprietà steriche del sostituito e dalla natura derivato di platino di partenza. "Grossi" sostituenti in posizione 6 facilitano la metallazione sul C(3), così come la densità elettronica sul centro metallico. Una scala di reattività per i derivati del tipo $[\text{Pt}(\text{DMSO})_2(\text{X})(\text{Y})]$, è in linea con la serie $\text{PtMe}_2 > \text{PtPh}_2 > \text{PtMeCl}$, per esempio la reazione tra $[\text{Pt}(\text{DMSO})_2(\text{Me})_2]$, e 6-t-butil-2,2'-bipiridina avviene in acetone a temperatura ambiente.

I precedenti studi riguardanti l'attivazione del C(3)-H ad opera del platino(II) non avevano mai mostrato attività nella 2,2' bipyridina non sostituita; il nostro lavoro ha permesso di dimostrare che forzando le condizioni di reazione e operando in ambiente strettamente controllato, si può indurre la ciclometallazione della 2,2'-bipyridina in toluene a riflusso, unicamente a partire dal dimetil derivato di platino. La reazione si può seguire anche visivamente, in quanto la formazione del derivato rollover è accompagnata da una variazione del colore della soluzione rosso cupo a giallo paglierino. Viste le critiche condizioni di reazione è necessario operare con solventi distillati e sotto atmosfera inerte per evitare parziale decomposizione del prodotto.

Il cammino della reazione si è rivelato dipendente dai rapporti stechiometrici legante:platino: quando la bipyridina è in eccesso si isola la specie mononucleare, $[\text{Pt}(\text{bipy-H})(\text{Me})(\text{DMSO})]$, **1a**, con resa pressoché quantitativa. Quando si opera invece in rapporto legante:platino 1:2 si ha doppia attivazione di legami C-H con formazione del “doppio-rollover”, $[\text{Pt}_2\mu\text{-(bipy-2H)}(\text{Me})_2(\text{DMSO})_2]$, **2a**. Operando in rapporto legante bipy 1:1 si ottiene invece una miscela dei due prodotti mono- e dinucleare **1a** e **2a**. Il grezzo di reazione si può facilmente risolvere grazie alla diversa solubilità delle due specie, essendo la specie dinucleare molto meno solubile del derivato mononucleare. Questo può essere spiegato con il diverso grado di delocalizzazione dei due sistemi, che può portare, nel caso del derivato dinucleare, ad associazioni intermolecolari per interazione $\pi - \pi$ o d^8-d^8 .

Il complesso **1a**, isolato come solido giallo, è stabile sia in soluzione che allo stato solido, anche in presenza di aria, ed è stato caratterizzato analiticamente e spettroscopicamente, in particolare mediante spettroscopia di risonanza magnetica nucleare. Lo spettro ^1H NMR mostra come prima cosa l'assenza di un protone attribuibile al C(3)-H nella zona aromatica, a confermare il comportamento rollover.

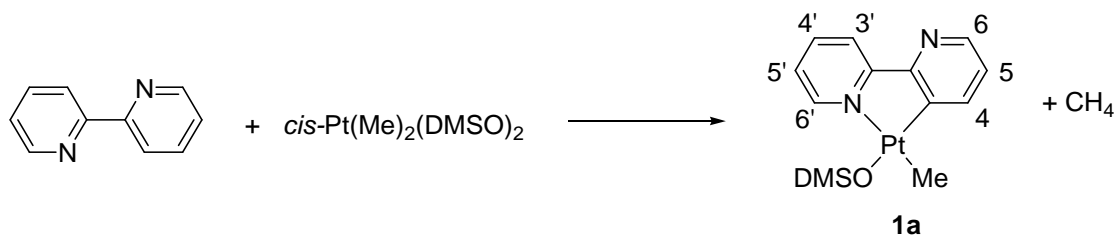


Figura 7

Tutti i dati NMR sono in accordo con la formulazione proposta, in particolare il protone H(4), a $\delta=8.01$ ppm, è come atteso un doppietto di doppietti e presenta un forte accoppiamento con il platino ($^3J_{\text{Pt-H}}= 56.0$ Hz). Il singoletto affiancato da satelliti a 3.25 ppm, (6H, $^3J_{\text{Pt-H}}=18.3$ Hz) è in linea con un DMSO S-legato coordinato in *trans* rispetto a un carbonio sp^2 ,²⁰ così come il metile coordinato presenta valori di chemical shift e costante di accoppiamento (δ 0.70 ppm, $^3J_{\text{Pt-H}}= 82$ Hz) in accordo con una coordinazione *trans* ad un atomo di azoto. La geometria del complesso infine è stata confermata da esperimenti NOE-1d che mostrano contatti tra i metili del DMSO coordinato e l'H(6'), e tra il Me sul platino e l'H(4) del legante.

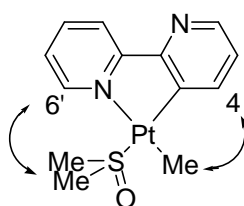


Figura 8

Lo spettro, nel suo complesso, non presenta significative differenze con quelli degli analoghi derivati ottenuti con 2,2'-bipiridine 6-sostituite.²²

Anche lo spettro del ^{13}C NMR fornisce evidenze riguardo l'avvenuta metallazione della bipyridina, in particolare la presenza del carbonio quaternario a $\delta= 145.10$, con $^1J_{\text{Pt-C}}$ di 1090 Hz, conferma ancora una volta l'avvenuta metallazione della bipyridina ed è in accordo con il dato riportato per l'analogo complesso della 2-fenil-piridina.²¹ I picchi nella zona alifatica con relative satelliti, (δ -13.38, $J_{\text{Pt-C}}= 763$ Hz e δ 43.73 $J_{\text{Pt-C}}=42.1$ Hz), mostrano le risonanze dovute al metile coordinato e al DMSO S-legato in linea con precedenti dati riportati in letteratura.²²

Operando in rapporto stechiometrico legante platino 1/2 la reazione procede con una doppia attivazione di legami C-H e formazione del complesso dinucleare $[\text{Pt}_2(\mu\text{-L-2H})(\text{Me})_2(\text{DMSO})_2]$, **2a**. La coordinazione e metallazione del secondo platino è in competizione con la prima: questo è dovuto probabilmente al fatto che dopo la coordinazione del secondo azoto piridinico il sistema rigido implica la prossimità del legame C-H al secondo platino elettron ricco. Questo fatto è confermato

dall'osservazione che il derivato dinucleare si forma in piccola parte, anche quando si opera in rapporti stechiometrici bipy:Pt, 1:1.

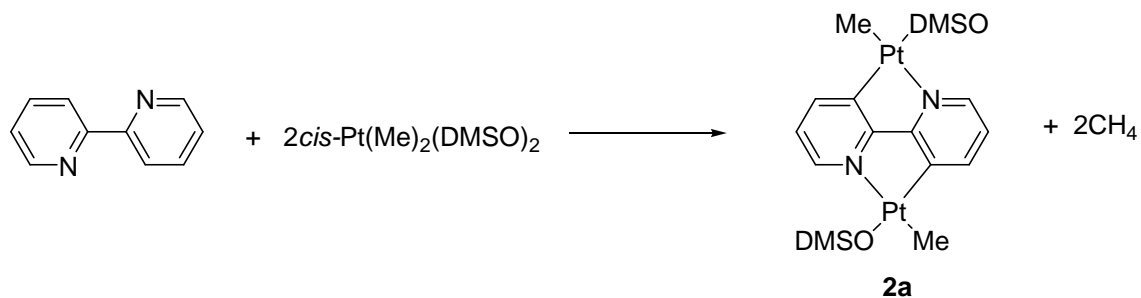


Figura 9

Lo spettro ^1H NMR del complesso **2a** conferma la formulazione proposta: la zona aromatica dello spettro, molto simmetrica, mostra tre set di segnali in accordo con una doppia metallazione. La costante di accoppiamento del protone H4 con il ^{195}Pt è in linea con la formulazione proposta che prevede l'H4 *trans* al DMSO $^3J_{\text{Pt-H4}}=51.3$ Hz. Il singoletto a $\delta=3.23$ ppm è affiancato da satelliti, e presenta una costante di accoppiamento con il ^{195}Pt in accordo con un DMSO S-coordinato *trans* al carbonio; ed ancora il segnale del metile coordinato al platino $\delta=0.70$ ppm ha una costante di accoppiamento in accordo con una coordinazione *trans* all'azoto.

La geometria di tale complesso è stata definitivamente confermata tramite degli esperimenti NOE-1d: irradiando il metile coordinato si nota un forte contatto nello spazio con l'idrogeno della bipyridina H4. Facendo un confronto delle due specie mono- e dinucleare, come si vede dalla tabella 1, nello spettro ^1H NMR, il segnale del metile e quello del DMSO hanno uno spostamento chimico molto simile.

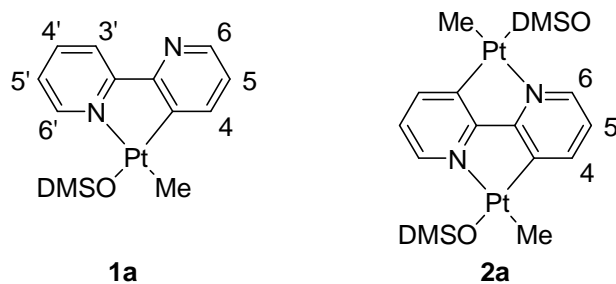


Figura 10

Un'analisi dettagliata degli spettri ^1H NMR dei composti **1a** e **2a** mostra delle differenze tra i protoni H6 e H6'. Nella specie mononucleare il protone H6 risuona a 8.36 ppm (legante libero: $\delta = 8.65$ ppm) mentre l'H6' risuona a 9.71 ppm, con una piccola costante di accoppiamento ($^3J_{\text{Pt-H}}=14$ Hz) in linea sia con la presenza di un metile coordinato in posizione *trans* sia con i dati riportati per altri derivati rollover.²²

Lo spettro ^1H NMR del derivato dinucleare mostra un solo segnale relativo ai protoni H6 e H6', a δ 9.14 ppm, fortemente schermato rispetto al protone H6' nel corrispondente composto mononucleare. La differenza di spostamento chimico nelle due specie analoghe è imputabile alla diversa situazione elettronica dell'anello piridinico in seguito alla coordinazione e metallazione del secondo platino.

Al contrario, sempre per confronto dello spettro NMR delle due specie analoghe mono- e dinucleare, non si notano grosse differenze nello spostamento chimico del picco del protone H4 (8.01 vs 8.05 ppm).

Un confronto sulla costante di accoppiamento con il platino del medesimo protone, rivela che anche in questo caso non vi sono differenze sostanziali ($J_{\text{Pt-H}} = 56$ e 51.3 Hz, rispettivamente).

Uno sguardo allo spettro ^{13}C NMR nel derivato dinucleare mostra vistosamente che il C quaternario, (C2) interno, è molto deschermato (oltre 10 ppm). Questo è in accordo con una "più intensa aromaticità" del carbonio interno. E' in corso infatti un controverso dibattito sulla presunta aromaticità di ciclometallati N^+C in sistemi simili. Alla luce di queste considerazioni, il carbonio quaternario farebbe parte di tre anelli aromatici, giustificando lo spostamento chimico del picco.

Tabella 1, dati ^1H NMR

	L ^a	1	2
H6	8.65	8.36 dd	9.14 dd
H5	7.21	7.17 dd	7.14 dd
H4	7.73	8.01dd,(27.6)	8.05 dd(51.3)
H3	8.42		
H6'	-	9.71dd	
H5'	-	7.36 m	
H4'	-	7.95 td	
H3'	-	8.29 d	

CH ₃	-	0.70 s (82)	0.67 (80.8)
DMSO	-	3.25 s (18.3)	3.23 s (18.7)

300 MHz temperature ambiente in CDCl₃, J(Pt-H), nelle parentesi sono espresse in Hz.

a) S. Castellano, H. Günther, and S. Eberaole, *J.Phys.Chem.* **1965**, 69, 4166;

Il complesso **2a** è una specie decisamente inusuale: la 2,2'-bipiridina, due volte deprotonata, agisce da donatore tetradentato dianionico di otto elettroni. Nel sistema sono presenti quattro anelli formanti un sistema planare estesamente delocalizzato. Inoltre è la prima volta che si può fare questo tipo di studio sulla bipy non sostituita.

Specie Mononucleari

A partire dal complesso mononucleare **1a** è possibile isolare una serie di nuovi prodotti per sostituzione del legante neutro DMSO. Tale complesso costituisce un ottimo punto di partenza in quanto il DMSO è un buon gruppo uscente e può essere sostituito con facilità.



L' = PPh₃, **1b**; CO **1c**; 3,5-lutidina, **1d**

Figura 11

Le reazioni avvengono in condizioni generalmente blande: ciò è favorito oltretutto dalla coordinazione del DMSO *trans* al carbonio sp² metallato che labilizza il legame del gruppo uscente. I nuovi prodotti di sostituzione sono stabili sia allo stato solido che in soluzione e sono stati caratterizzati in soluzione (spettroscopia NMR e/o IR) e in stato solido, principalmente tramite microanalisi. I dati spettroscopici sono in accordo con la formulazione indicata in figura 11: le costanti di accoppiamento del protone H4 con il ¹⁹⁵Pt sono in linea con la diversa *trans*-influenza del legante neutro coordinato al metallo. La zona alifatica negli spettri ¹H NMR di tutti i composti mostra chiaramente un metile affiancato da satelliti, con costante di accoppiamento

$^3\text{J}(\text{Pt-H})$ compresa nell'intervallo 83-86 Hz, tipica per metili coordinati *trans* all'azoto. Lo spostamento chimico di tale singoletto al contrario, è fortemente dipendente dalla natura del legante L' coordinato: ad esempio quando in *cis* è presente il DMSO lo spettro mostra un picco a $\delta=0.70$ ppm, mentre quando il legante in *cis* è il CO, il metile coordinato risuona a $\delta=1.19$ ppm.

L'effetto del legante L' è riscontrato anche da un'analisi delle risonanze dei protoni H_6 e H_4 nello spettro ^1H NMR: la costante di accoppiamento dell' H_6 con il ^{195}Pt , $^3\text{J}_{\text{Pt-H}}$ è pressoché stabile mentre i valori di spostamento chimico sono fortemente dipendenti dalla natura del legante in *cis*, DMSO, PPh_3 , CO e 3,5- Me_2 -piridina. Al contrario analizzando i picchi relativi all' H_4 nei vari casi si nota che la costante di accoppiamento $^3\text{J}_{\text{Pt-H}}$ è fortemente dipendente dalla natura del legante neutro sul platino mentre lo spostamento chimico di risonanza non varia in maniera significativa (δ 8.01-8.24 ppm). Tutti questi dati confermano la formulazione proposta.

Anche l'analisi dello spettro NMR del fosforo del composto **1b** è in accordo con la coordinazione P *trans* C: in particolare lo spettro mostra un singoletto a δ 33.6 ppm, affiancato da satelliti in rapporto 1:4:1. La costante di accoppiamento con il platino, $^1\text{J}_{\text{Pt-P}}=2229$ Hz, è tipica per composti simili aventi la trifenilfosfina coordinata *trans* al carbonio. In ultimo lo spettro IR del composto **1c** in sospensione di nujol mostra un'intensa banda a 2044 cm^{-1} , valore attribuibile allo stiramento carbonile terminale *trans* N.

Tabella 2, dati NMR e IR per le specie mononucleari

	H6	H5	H4	H6'	H5'	H4'	H3'	CH ₃	Altri dati
1a	8.36 dd	7.17 dd	8.01 (56.0)	9.71 (14)	7.36	7.95	8.29	0.70 (82)	3.25 (18.3) DMSO
1b	8.40	7.22	8.24 (48)	Ca 7.4 ov	6.67	Ov	8.31	0.74 (83,7.7)	33.6 (2229) PPh_3
1c	8.40	7.24 (17.4)	8.06 (46.0)	8.65 (19.8)	7.35	8.03 (17.4)	8.33	1.19 (85.7)	2044 IR CO
1d	Ca8.25 ov	7.07	8.10 (60.4)	7.76 (20)	7.14	7.88	Ca8.25ov	0.94 (84.2)	2.39 lutidina 8.51 Ho (23.1)

3a	8.37	7.08 (16.5)	8.60 (42)	9.59 (36)	7.40	7.98	8.22		3.65 (24.2) DMSO
3b	8.17	6.42	6.85 (49)	9.85 (31)	Ov	8.00	8.26		23.6 (4285) PPh ₃
3c	8.45	7.06 (18)	7.78 (62.7)	9.50 (34)	7.53	8.07	8.26		2107 IR CO
3d	8.30	6.88	6.70 (48.3)	9.67 (39.5)	7.30	7.92	8.10		2.38 8.61 (23.4) Ho lutidina

300 MHz temperatura ambiente, solvente CDCl₃, J_{Pt-H}, nelle parentesi sono in Hz.

Ov= segnali sovrapposti

La reazione del metilderivato mononucleare **1a** con HCl porta al corrispondente clorurocomplesso.

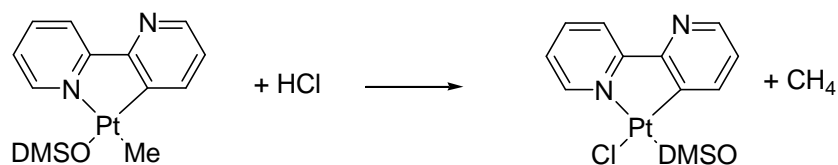


Figura 12

Operando in rapporto stechiometrico 1:1 la reazione avviene con attacco sul metile con conseguente eliminazione di metano, mentre il legame metallo-carbonio ciclometallato rimane intatto. Tale reazione, nonostante avvenga in condizioni blande, è delicata e necessita di un eccesso di DMSO libero per evitare la formazione di una specie dinucleare con cloruri a ponte. Specie dinucleari simili, sottoprodotto di reazioni con HCl acquoso, sono già state isolate e caratterizzate in passato, in altri casi analoghi di ciclometallati platino(II).²³ Inoltre durante il cammino di reazione si ha un'isomerizzazione sul platino: il DMSO coordinato, nel prodotto isolato, [Pt(bipy-H)(Cl)(DMSO)], è infatti coordinato in *trans* all'azoto. Questa isomerizzazione, già riscontrata in passato in reazioni analoghe, può essere giustificata considerando la bassa *trans*-influenza del legante Cl⁻: nell'intorno di coordinazione del platino sono infatti presenti l'azoto ed il carbonio a geometria vincolata; la situazione di maggiore stabilità vede il Cl⁻ *trans* all'atomo con maggiore *trans* influenza (in questo caso il carbonio C3).

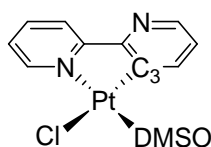


Figura 13

Queste considerazioni sono sostenute dalla spettroscopia ^1H NMR. In questo caso comunque non ci può aiutare lo spostamento chimico del picco relativo all'H6. Infatti l'effetto *cis* del DMSO coordinato (δ H6 **1a**, 9.59 ppm) è simile all'effetto *cis* del cloruro (δ H6 **2a** 9.71 ppm). In entrambi i casi si ha un grosso effetto di deschermo; il chemical shift non può quindi essere considerato diagnostico per assegnare la geometria.²² D'altra parte dei dati indicativi si ottengono da un'analisi della costante di accoppiamento $^{195}\text{Pt-H}$ dei metili del DMSO coordinato ($J_{\text{Pt-H}}=24.2$ Hz), tipica per una coordinazione *trans* ad un azoto piridinico.²²

Anche l'H4 risulta fortemente deschermato (δ 8.60 ppm) e presenta una costante di accoppiamento ($^3J_{\text{Pt-H}}=42$ Hz) in linea con altri casi di cloruro in posizione *trans*.

Lo stesso tipo di reazione, condotta sul medesimo substrato ma con acido ad anione non coordinante, BF_4^- , in forma di addotto con etere corona 18-6 porta inaspettatamente alla protonazione dell'azoto non coordinato, mantenendo inalterato il legame Pt-Me.

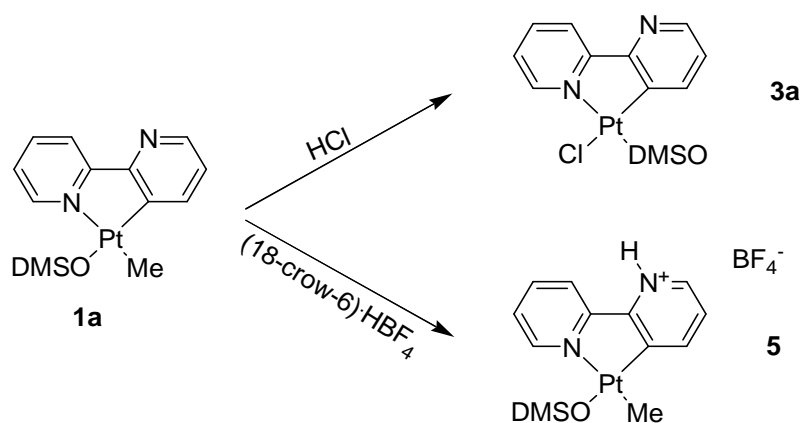


Figura 14

Questa inaspettata stabilità del legame $\text{Pt-C}(\text{sp}^3)$ nei confronti di acidi implica una situazione molto particolare: in questo caso la bipyridina può essere vista come forma tautomerica del legante neutro. Infatti nel sistema si ha, formalmente, un C^- legato al platino ed un azoto caricato positivamente. Il legante quindi si trova in una situazione

zwitterionica $[\text{Pt}(\text{bipy}^*)(\text{DMSO})(\text{Me})]^+$. Sistemi per certi versi simili, del tipo $[\text{Pt}(\text{N,N})\text{R}(\text{S})]^+$, (ad esempio $\text{R}=\text{Me}$ ed $\text{S}=\text{solvente}$) sono attualmente al centro di un grandissimo interesse nel campo della funzionalizzazione selettiva di idrocarburi alifatici.²⁴

Lo spettro ^1H NMR, del prodotto **5**, si presenta simile a quello del prodotto di partenza ma con lievi differenze nello spostamento chimico dei segnali nella zona aromatica. Le costanti di accoppiamento del metile sul platino e dei metili del DMSO rimangono invece pressoché invariate. Ciononostante, il picco attribuibile all’N-H a δ ca. 13 ppm è indicativo dell’avvenuta reazione. Lo spettro IR, in sospensione di nujol, mostra una banda a 1087 cm^{-1} attribuibile al BF_4^- ed una seconda a 3295 cm^{-1} che conferma la presenza dell’N-H. Una misura di conducibilità registrata in acetone mostra una Λ_m di $64\text{ }[\Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}]$ che conferma la natura ionica del prodotto.

A partire dal derivato **3a** $[\text{Pt}(\text{bipy-H})(\text{Cl})(\text{DMSO})]$ è possibile isolare una serie di prodotti per sostituzione del DMSO coordinato con altri leganti neutri.

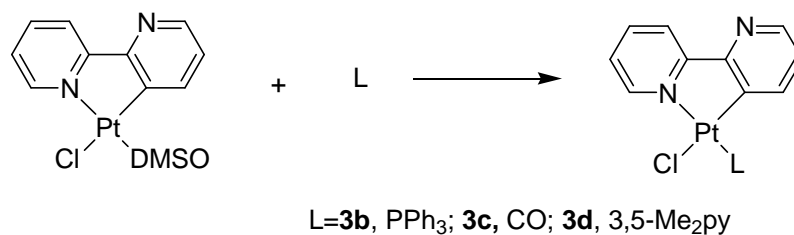


Figura 15

Come si può vedere dalla tabella 2 i dati ricavabili dagli spettri NMR sono in accordo con la geometria proposta in figura 15. In particolare si nota che il protone H4 è fortemente deschermato nel caso di $\text{L}=\text{PPh}_3$ e 3,5-lutidina: fatto giustificabile dal forte effetto di schermo di questi leganti in *cis*. Questo effetto è già stato riscontrato nei corrispondenti derivati metilici sul protone in orto all’azoto, H6, in luogo dell’H4.

Tutti i composti mostrano la risonanza dell’H6 a campi bassi in linea con il tipico effetto del cloruro in *cis*. Inoltre la costante di accoppiamento del protone H4 in tutti i casi è in accordo con altri esempi di coordinazione *trans* ad un cloruro. Lo spettro IR del derivato **3c**, contenente il CO coordinato, mostra una intensa banda a 2107 cm^{-1} . Per confronto con il corrispondente complesso CO-Me, **1c**, lo stiramento del carbonile si sposta a numeri d’onda maggiori ($\nu_{\text{CO}}=2044\text{ cm}^{-1}$). Questo fatto riflette

sia la posizione di coordinazione: in un caso il CO è coordinato in *trans* al carbonio nel secondo caso in *trans* all'azoto, sia la situazione elettronica sul platino: nel complesso **1c**, il CH₃ coordinato, cede densità elettronica al platino, favorendo la retrodonazione π sul CO.

Nel caso del complesso **3b** [Pt(bipy-H)(PPh₃)Cl] si è riusciti ad isolare i cristalli adatti alla risoluzione della struttura ai raggi X. Essa consiste in un sistema di impaccamento di molecole. Nella cella asimmetrica sono presenti due molecole cristallograficamente indipendenti, da qui in poi, chiamate molecola 1 e molecola 2. 1 e 2 sono molto simili tra di loro (vedi Tabella 3). Un figura dell'ORTEP ²⁵ è mostrata di seguito.

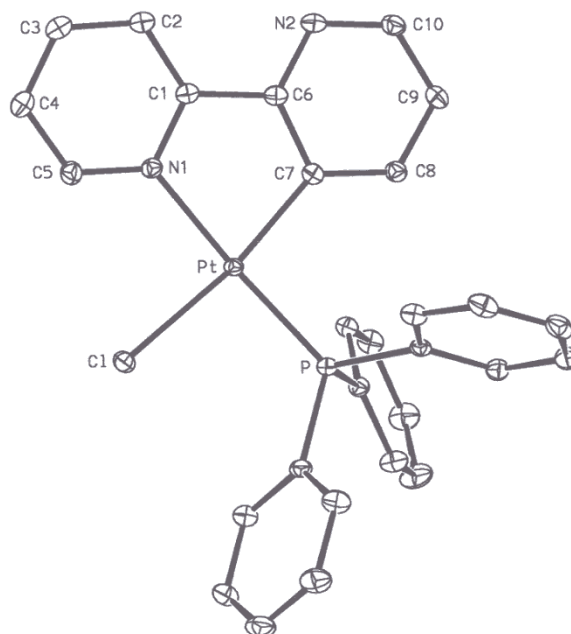


Figura 16

Nella Tabella 3 sono riportate le distanze e gli angoli di legame più significativi:

	Molecola 1	Molecola 2
Pt-Cl	2.380(1)	2.379(1)
Pt-P	2.233(1)	2.228(1)
Pt-N1	2.097(2)	2.091(2)

Pt-C7	2.008(3)	2.002(3)
N1-C1	1.349(3)	1.348(3)
C1-C6	1.463(4)	1.467(4)
C6-C7	1.416(4)	1.413(4)
Cl-Pt-P	92.75(2)	93.35(2)
Cl-Pt-N1	90.77(6)	91.51(6)
Cl-Pt-C7	170.97(7)	171.59(7)
P-Pt-N1	176.24(6)	171.81(5)
P-Pt-C7	95.80(7)	94.68(8)
N1-Pt-C7	80.77(10)	80.82(9)

Tabella 3

In entrambe le molecole l'intorno di coordinazione di ciascun platino risulta quadrato planare, con una leggera distorsione tetraedrica. Le massime distanze tra i piani ideali sono +0.043(2) e -0.050(3) Å per gli atomi N1 e C7, rispettivamente, nella molecola 1, e +0.071(1) e -0.105(2) Å per gli atomi Cl e N1, rispettivamente, nella molecola 2. I parametri di legame, riportati in Tabella 11, possono essere confrontati con i corrispondenti parametri trovati per [PtCl(L¹)(SMe₂)] (HL¹ = 6-tert-butyl-2,2'-bipiridina),²⁶ l'unico 'rollover' mononucleare di complessi bipiridinici caratterizzato in passato per mezzo dell'analisi a raggi X. L'intorno di coordinazione del platino in [PtCl(L¹)(SMe₂)] è simile, la differenza più grossa sta nel legante neutro: in questo caso abbiamo uno zolfo coordinato in luogo del fosforo. Le distanze di legame trovate in passato, Pt-Cl = 2.395(2), Pt-N = 2.042(4), e Pt-C7 = 1.990(5) Å, confrontate con i valori riportati in tabella 3 evidenziano un buon accostamento con l'eccezione del valore medio Pt-N, 2.094(2) Å, il quale può essere considerato dipendente dal legante in *trans*: è noto che il fosforo ha una *trans* influenza maggiore rispetto allo zolfo. D'altra parte il valore medio della distanza Pt-P, 2.230(1) Å, è statisticamente coincidente con il valore trovato nel caso di [Pt₂(L²)Cl(PPh₃)₂] (H₃L² = 6-fenil-2,2'-bipiridina²⁷), Pt-P 2.228(1) Å.

Con l'intento di ottenere specie dinucleari la cui conformazione possa essere modificata per protonazione¹³ è stata studiata inoltre la reazione del substrato **3a**, [Pt(bipy-H)(Cl)(DMSO)], con due difosfine. Il cammino di reazione varia in funzione della catena alchilica delle difosfine, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$, $n=1$ (dppm), 2 (dppe), leganti con proprietà steriche ed elettroniche simili ma con diverse proprietà coordinative. La reazione condotta in rapporto stechiometrico difosfina:platino 1:1 procede in condizioni blande. Nel caso del dppm si ha lo spostamento del DMSO e la difosfina si coordina a ponte tra due atomi di platino. Lo spettro ^{31}P NMR mostra un'unica risonanza affiancata da satelliti derivanti dall'accoppiamento con il platino. La costante di accoppiamento ($J_{\text{Pt-P}}=4286\text{Hz}$) è in accordo con altri sistemi simili.²⁸ Per tale prodotto si è riusciti ad isolare dei cristalli adatti alla risoluzione della struttura ai raggi X.

La struttura del complesso $[\{\text{PtCl}(\text{bipy-H})\}_2(\mu\text{-dppm})](\text{CH}_3)_2\text{CO}$ consiste in un impaccamento di **6** e di molecole di $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ in rapporto molare 1:1. In figura 17 è mostrato l'ORTEP¹⁹ relativo alla molecola **6**. Gli atomi di platino mostrano un intorno di coordinazione quadrato planare con una leggera distorsione tetraedrica. L'anello a cinque termini è quasi planare. La distanza tra i due atomi di platino è 5.41 Å. I valori delle distanze di legame ed angoli più significativi sono riportati in tabella 3 e possono essere paragonati con quelli trovati nel caso del derivato $[\text{Pt}(\text{bipy-H})(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ oppure con il $[\text{Pt}_2(\text{bipy-2H})(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})_2]$. In entrambi i casi l'intorno di coordinazione del platino è pressoché uguale a quello del derivato con il dppm a ponte.

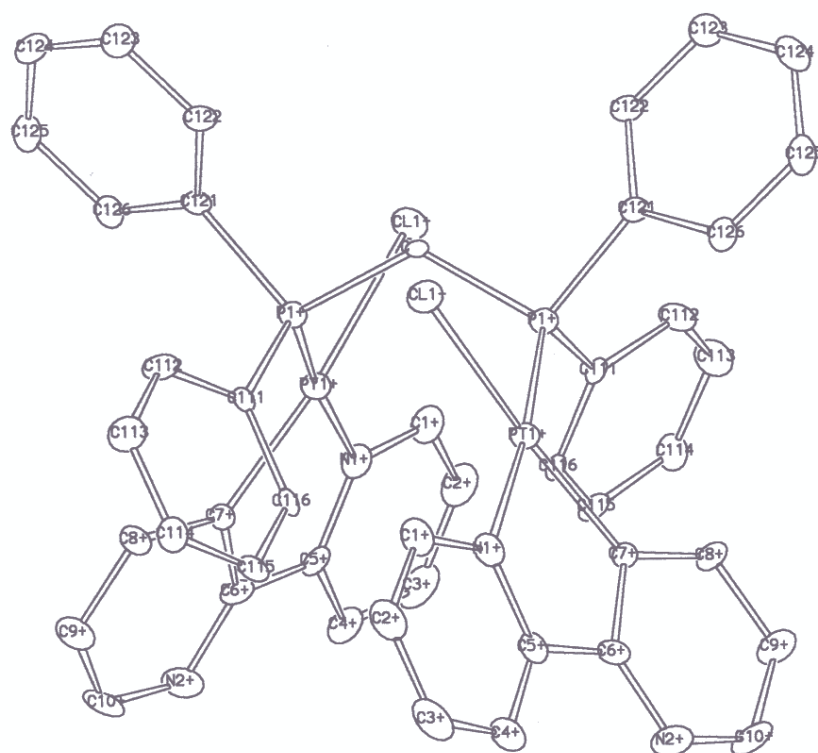
**Figura 17**

Tabella 4 distanze ed angoli di legame più significativi

Pt1 – Cl1	2.3893 ± 0.0015	P1 – Pt1 – C7	100.81 ± 0.14
Pt1 – P1	2.2267 ± 0.0012	N1 – Pt1 – C7	80.36 ± 0.19
Pt1 – N1	2.0783 ± 0.0035	P1 – C111	1.8181 ± 0.0053
Pt1 – C7	2.0009 ± 0.0060	P1 – C121	1.8205 ± 0.0040
Cl1 – Pt1 – P1	87.41 ± 0.05	Pt1 – P1 – C	111.93 ± 0.10
Cl1 – Pt1 – N1	92.65 ± 0.14	Pt1 – P1 – C111	119.30 ± 0.15
Cl1 – Pt1 – C7	167.82 ± 0.14	Pt1 – P1 – C121	112.41 ± 0.16
P1 – Pt1 – N1	172.56 ± 0.12	C – P1 – C111	106.54 ± 0.19

D'altra parte la reazione con dppe provoca lo spostamento del DMSO e del cloruro formando il composto cationico con il dppe chelato sul platino:

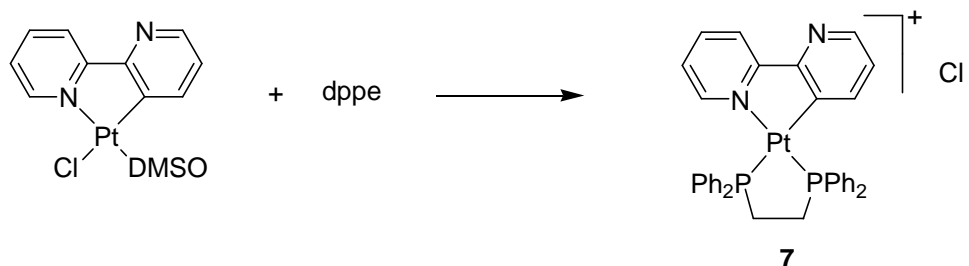


Figura 18

Lo spettro del fosforo è indicativo di un comportamento chelante della difosfina. In particolare un'analisi dello spettro ^{31}P NMR mostra due singoletti in rapporto d'integrazione 1:1. Le costanti di accoppiamento con il platino $J(\text{Pt-P})$ di 1940 Hz e 3708 Hz rispettivamente hanno valori simili a quelle trovate in un sistema ciclometallato paragonabile,²⁹. In ultimo una misura di conducibilità, registrata in CH_2Cl_2 , fornisce un valore di Λ_m di $39 [\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}]$ che conferma la natura ionica del prodotto.

Sempre proseguendo lo studio sulla reattività del centro metallico di questi sistemi mononucleari si è fatto reagire il derivato **1b**, $[\text{Pt}(\text{bipy-H})(\text{PPh}_3)\text{Me}]$ con ioduro di metile, per verificare una eventuale tendenza all'ossidazione. La reazione, condotta in condizioni blande (acetone a 50°C) porta dopo poche ore alla formazione di un solo isomero di platino(IV)

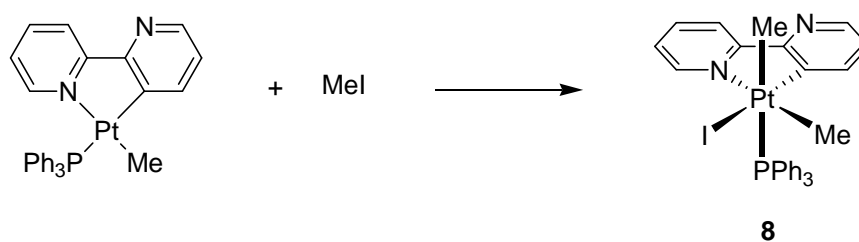


Figura 19

Lo spettro ^1H NMR di tale prodotto mostra chiaramente nella zona alifatica due segnali attribuibili ai metili accoppiati con il platino e con il fosforo. La $J(\text{Pt-P})$ è vistosamente diversa, 71Hz e 59Hz rispettivamente. Degli esperimenti NOE difference mostrano dei contatti tra il metile a $\delta=1.66$ ppm e l'H4. Da un'analisi della zona aromatica, si nota che sia l'H6' sia l'H4 non mostrano il tipico accoppiamento con il fosforo, osservato quando questi protoni "vedono" la fosfina coordinata in *trans* e quindi sul piano di coordinazione. Tenendo conto di queste considerazioni, la geometria che meglio si accosta ai dati sperimentali, è quella che prevede la fosfina

fuori dal piano di coordinazione con lo ioduro *trans* al C(sp²), come proposto in figura 19.

La reattività di questi derivati rollover può essere concentrata, come si è descritto, sul sito metallico, o d'altra parte sull'atomo di azoto non coordinato. Si è già visto che per reazione con acidi ad anione non coordinante si ha la protonazione dello stesso, confermando in una certa maniera la disponibilità del doppietto elettronico spaiato.

È da rilevare che in passato molecole simili hanno manifestato una certa inerzia dell'atomo di azoto piridinico non coordinato. Per esempio nel complesso dinucleare derivante dalla 2,2':6',2''-terpiridina non si è avuta alcuna apparenza né di coordinazione né di protonazione dell'analogo atomo di azoto.³⁰

1.2) Specie dinucleari:

Come discusso precedentemente la reazione della 2,2'-bipiridina con [Pt(Me₂)(DMSO)₂], in rapporto stechiometrico bipy:Pt 1:2, porta alla formazione del corrispondente complesso dinucleare **2a**. La seconda metallazione può essere ottenuta anche in due step, facendo reagire il rollover già preformato con una seconda mole di platino. Questo comportamento chimico apre la strada alla sintesi di nuove serie di molecole simmetriche e non simmetriche.

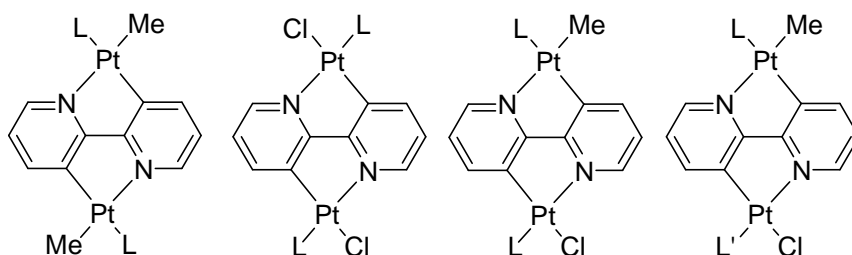


Figura 20

E' interessante notare che questo comportamento non è comune a tutte le bipyridine-6-sostituite. Infatti questa reazione è stata studiata per molti leganti: nel caso di sostituenti alifatici, (CH₃, C(CH₃)₃, CH₂Ph, etc) non si è mai avuta metallazione di un secondo platino, mentre con sostituenti di tipo fenilico si è osservata metallazione multipla di legami C-H che ha portato all'isolamento di complessi dinucleari, con formazione di sistemi tridentati tipo pincer C,N,C.^{18,31}

In analogia con quanto fatto per la specie mononucleare **1a** anche partendo da **2a** si è isolata una serie di prodotti, caratterizzati in soluzione ed in stato solido. La reazione procede in condizioni blande e in alta resa con, PPh_3 , CO e 3,5- Me_2 -piridina, composti **2b**, **2c** e **2d**, rispettivamente.

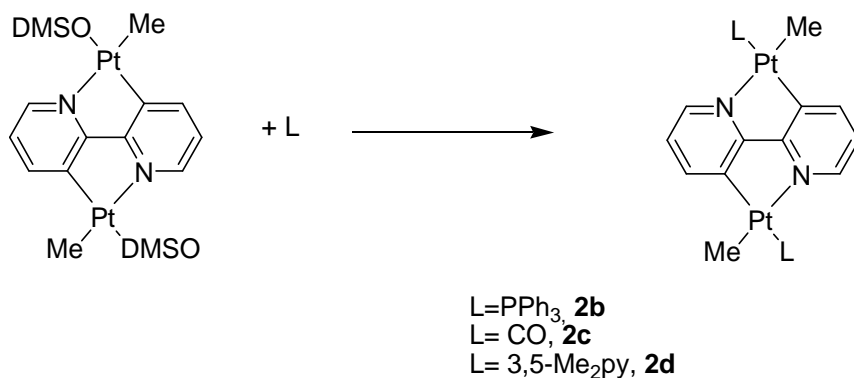


Figura 21

Tabella 5 dati NMR e IR, composti dinucleari

Composto	L	H ₆	H ₅	H ₄	Pt-CH ₃	Altro
2a	DMSO	9.14	7.14	8.05 (51.3)	0.67 (80.8)	3.23 (18.7) DMSO
2b	PPh_3	ca 7.4 ^b	6.57	8.13 (42.0)	0.62 (81.4)	
2c	CO	8.27 (22)	7.20	8.16 (45)	1.17 (83.8)	IR 2048
2d	3,5- Me_2 -py	7.25 b	6.88 dd	8.05 (54.6)	0.91 (82.8)	2.38 CH ₃ lutidina
4a	DMSO	8.95	7.07	6.64		3.27 DMSO
4b	PPh_3	9.06	6.51	6.81 (44.8)		³¹ P, 19.55 (4135)
4c	CO	Poco sol				
4d	3,5- Me_2 -py	7.23	6.86			

300 MHz, t. a., J(Pt-H) in parentesi

I composti **2a-d** sono stati caratterizzati analiticamente e per via spettroscopica: in particolare gli spettri ^1H NMR sono indicativi di specie particolarmente simmetriche. Le differenze negli spettri dei composti **2a-d** sono in linea con la natura del legante neutro coordinato al platino (DMSO, PPh_3 , CO, 3,5-lutidina): La costante di accoppiamento $^{195}\text{Pt-H}$ dei protoni H4/4' è in accordo con l'effetto del diverso legante in posizione *trans*, (vedi Tabella 5), al contrario sui protoni H6/6' si riscontra l'effetto *cis* dei leganti sullo spostamento chimico di risonanza. In particolar modo si riscontra l'effetto di schermo della trifenilfosfina e dell'anello della lutidina, o d'altra parte l'effetto di deschermo del DMSO (vedi Tabella 5). Nel caso del derivato **2b** lo spettro ^{31}P NMR mostra un singoletto affiancato da satelliti con costante di accoppiamento ($J_{\text{Pt-P}} = 2347 \text{ Hz}$) in accordo con un fosforo *trans* ad un $\text{C}(\text{sp}^2)$.

In ultimo lo spettro IR del composto **2c** mostra una banda a 2048 cm^{-1} . Questo valore è tipico per uno stiramento di un CO *trans* ad un carbonio in complessi analoghi di Pt(II) .²²

La reazione del composto **2a** con HCl in rapporto Pt/HCl 1/1 fornisce, come atteso il corrispondente cloruro. Questo è indicativo del fatto che anche nel complesso dinucleare il legame Pt-CH_3 è più reattivo del corrispondente $\text{Pt-C}(\text{sp}^2)$. La reazione probabilmente procede passando per l'intermedio di Pt(IV) con successiva eliminazione riduttiva di due molecole di metano per formare $[\text{Pt}_2\mu\text{-(bipy-2H)(Cl)}_2(\text{DMSO})_2]$, **4a**.

Tale prodotto dinucleare è poco solubile; è tuttavia possibile ottenere, con lungo accumulo, lo spettro ^1H NMR, che mostra una specie molto simmetrica e conferma la geometria proposta, con i cloruri *trans* ai $\text{C}(\text{sp}^2)$ e i DMSO *trans* all'azoto. La costante di accoppiamento dei metili del DMSO coordinato conferma l'avvenuta isomerizzazione.

Anche in questo caso per reazione con CO, PPh_3 e 3,5-lutidina si ha la sostituzione del DMSO coordinato e si isolano i corrispondenti prodotti: **4b** (PPh_3), **4c** (CO) e **4d** (3,5- Me_2py). Tutti i prodotti sono stati caratterizzati per via spettroscopica ed analitica. I dati NMR mostrano delle specie particolarmente simmetriche e sono in accordo con la geometria proposta. Nel caso del complesso con trifenilfosfina si è

riusciti ad isolare i cristalli adatti per la determinazione della struttura ai raggi X, ottenendo una caratterizzazione completa.

La struttura del complesso **4b**·2CHCl₃ consiste in un impaccamento di **4b** e molecole di CHCl₃ in rapporto molare 1:2. Una figura ORTEP¹⁹ **4b** è mostrata di seguito (figura 22). Le distanze di legame ed angoli sono riportati in tabella 6. La molecola **4b** possiede un centro cristallografico di inversione. Gli atomi di platino mostrano un intorno di coordinazione quadrato planare con una leggera distorsione tetraedrica. Le distanze massime dal piano ideale sono +0.068(2) e -0.055(2) Å per gli atomi C(2') e N(2), rispettivamente. I due anelli a cinque termini Pt-N-C(2')-C(1')-C(1)-N'-Pt'-C(2) sono quasi planari, mentre la massima distanza tra i piani ideali degli atomi C(2) and C(2') sono +0.019(2) e -0.019(2) Å rispettivamente. I parametri di legame sono riportati nella Tabella 11 e possono essere paragonati con i corrispondenti valori già trovati per [Pt₂(L²)Cl(PPh₃)₂] (H₃L² = 6-fenil-2,2'-bipiridina), dove l'atomo Pt(1) si trova nelle stesse condizioni qui trovate, Pt(1)-Cl(1) 2.347(1), Pt(1)-P(1) 2.225(1), Pt(1)-N(2) 2.119(3), e Pt(1)-C(3) 2.010(4) Å: una visione della Tabella 6 mostra in tutti i casi un ottimo accostamento.

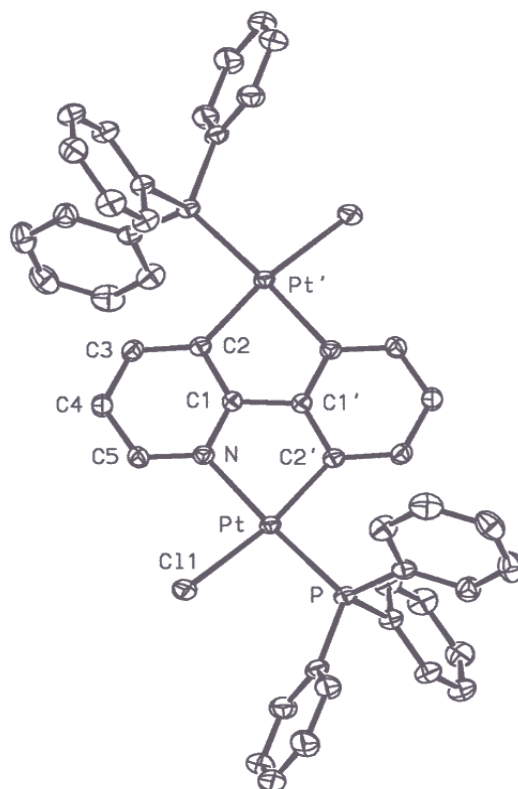


Figura 22

Pt-Cl1	2.351(1)	Cl1-Pt-P	93.41(2)
Pt-N	2.107(2)	Cl1-Pt-C2'	170.56(6)
N-C(1)	1.349(3)	P-Pt-C2'	94.89(6)
C1'-C2'	1.401(3)	Cl1-Pt-N	90.41(5)
Pt-P	2.236(1)	P-Pt-N	176.03(5)
Pt-C2'	2.016(2)	N-Pt-C2'	81.40(7)
C1-C1'	1.439(3)		

Tabella 6, distanze ed angoli di legame composto **4b**

La sintesi dei composti dinucleari in due step suggerisce la possibilità di ottenere specie non simmetriche.

Utilizzando come substrato di reazione un complesso mononucleare diverso da **1a**, è possibile isolare specie contenenti due atomi di platino con diverso intorno di coordinazione:

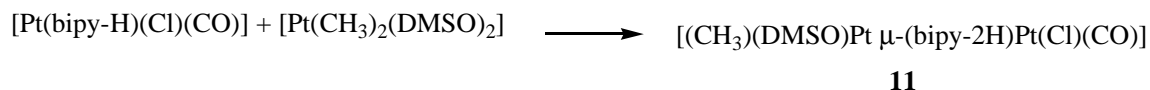
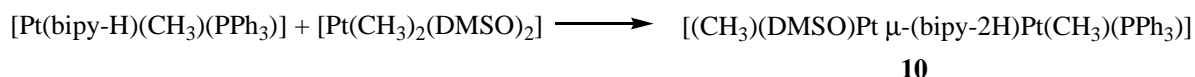
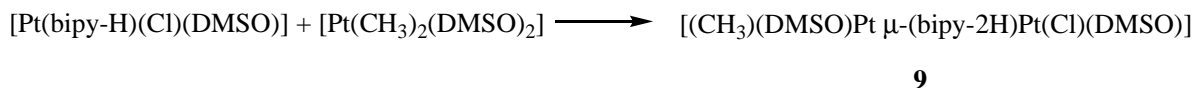


Figura 23

Anche questi composti sono stati caratterizzati sia analiticamente che spettroscopicamente. Gli spettri ^1H NMR dei composti **9** e **10** mostrano chiaramente delle specie non simmetriche. Il composto **9** mostra due segnali relativi al DMSO con rapporto d'integrazione 1:1. Le costanti di accoppiamento $J(\text{Pt-H})$, 22.8 Hz e 19.5 Hz rispettivamente, sono in linea con DMSO, S coordinati, in *trans* all'azoto e al carbonio, rispettivamente. Lo spettro ^1H NMR del composto **10**, mostra una zona aromatica non simmetrica, nella zona alifatica sono presenti due segnali relativi ai metili coordinati, parzialmente sovrapposti. Uno dei quali chiaramente accoppiato con il fosforo, $J_{\text{P-H}} = 7.5$ Hz. La caratterizzazione del derivato **11**, contenente il monossido di carbonio, si limita alla spettroscopia infrarossa (ν_{CO} 2090 cm^{-1}) e microanalisi elementare per problemi di solubilità. Il valore di stiramento del carbonile terminale è in linea con la coordinazione *trans* all'azoto.

In questi ultimi derivati sono presenti due ioni di platino(II) con diverso intorno chimico e quindi diversa reattività. In particolar modo nel composto **11** si ha uno sbilanciamento di cariche elettroniche nella molecola, dovuto alla elevata capacità π acida del legante CO. Per reazione di tale derivato con un ossidante forte come il Cl_2 (in forma di addotto con lo iodobenzene) si isola il prodotto di ossidazione del solo platino contenente il DMSO ed il Me (il più elettrone ricco). In letteratura infatti sono

presenti solo pochissimi casi di derivati di platino(IV) contenenti il monossido di carbonio.³²

Purtroppo l'insolubilità del prodotto limita la caratterizzazione all'analisi elementare ed alla spettroscopia infrarossa. Lo spettro IR registrato in stato solido mostra uno spostamento della banda del CO, rispetto al prodotto di partenza, a numeri d'onda più alti (ν_{CO} 2112 cm^{-1}), in linea con una meno intensa retrodonazione π del legante. Questo fatto è giustificabile con uno spostamento di densità elettronica, rispetto a **11**, verso il platino a più alto stato d'ossidazione. Questi dati sperimentali confermano ancora una volta che esiste una comunicazione elettronica tra i due atomi di platino.

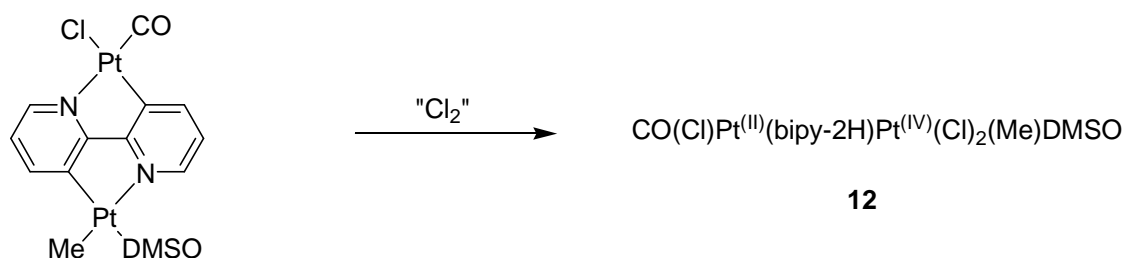


Figura 24

Il prodotto **12**, contenente due platini a diverso stato di ossidazione risulta essere di particolare interesse, anche se, purtroppo, la sua caratterizzazione è limitata dalla sua scarsa solubilità. Molto spesso questo problema viene superato introducendo delle catene alifatiche nella molecola per facilitare la solubilizzazione. Alla luce di queste considerazioni, si è pensato di ripetere la sintesi con un legante analogo alla 2,2'-bipiridina, la 5,5'-Me₂-2,2'-bipiridina (bipy^{2Me}), contenente sostituenti laterali che possano aumentare la solubilità e di conseguenza permettere la caratterizzazione in soluzione.

La reazione della 5,5'-Me₂-2,2'-bipiridina con il derivato [Pt(Me)₂(DMSO)₂] procede nelle stesse condizioni già descritte precedentemente per la bipy classica. Per reazione del nuovo substrato con HCl acquoso si isola il corrispondente cloruro che subisce in condizioni blande la sostituzione del DMSO da parte di leganti neutri, come monossido di carbonio o trifenilfosfina. Tutti i prodotti sono stati caratterizzati in soluzione e per via analitica.

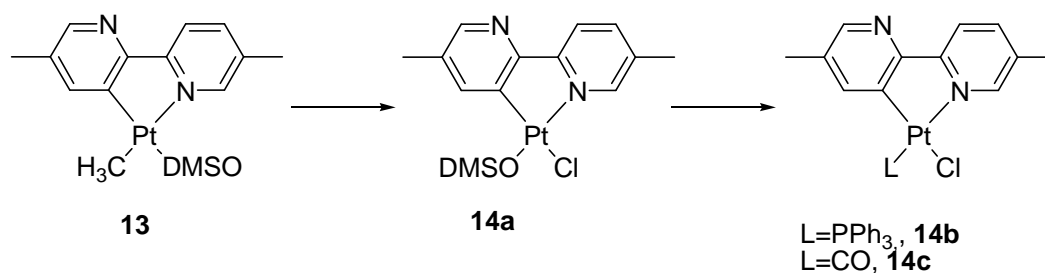


Figura 25

Il complesso fosfinico è stato caratterizzato anche con la risoluzione della struttura ai raggi X. Una figura della struttura è riportata di seguito.

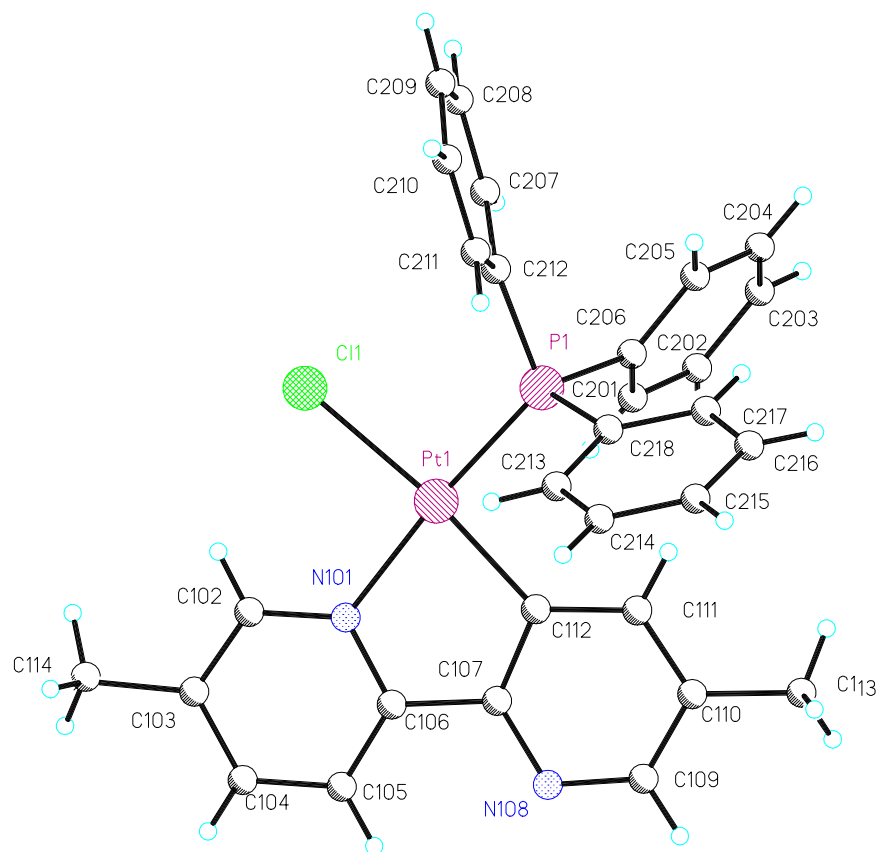


Figura 26

La struttura consiste in un impaccamento di molecole di $[\text{Pt}(\text{bipy}^{2\text{Me}}\text{-H})(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$, **14b**. L'intorno di coordinazione del platino resta quadrato planare anche se con lieve distorsione tetraedrica. La geometria del complesso è quella ipotizzata, con il cloruro *trans* al carbonio e la fosfina *trans* all'azoto. Le distanze e gli angoli di legame possono essere confrontati con quelli ottenuti nell'analogo complesso $[\text{Pt}(\text{bipy}$

H)(PPh₃)Cl], dall'analisi delle tabelle 3 e 7, si vede che i valori trovano un ottimo accostamento.

Tabella 7, Distanze ed angoli di legame più significativi del composto **14b**

Pt1 – C11	2.366	Cl1 – Pt1 – P1	92.87
Pt1 – P1	2.232	Cl1 – Pt1 – N101	92.16
Pt1 – N101	2.102	Cl1 – Pt1 – C112	172.74
Pt1 – C112	2.01	P1 – Pt1 – N101	174.68
N101 – C106	1.350	P1 – Pt1 – C112	94.34
C106 – C107	1.474	N101 – Pt1 – C112	80.66
C107 – C112	1,405		

Anche la seconda metallazione sul derivato **14c**, del il derivato [Pt(Me)₂(DMSO)₂], procede nelle stesse condizioni già descritte precedentemente, ma il prodotto risultante è solubile e si può caratterizzare in soluzione. Lo spettro ¹H NMR del prodotto **15** risulta molto semplice: nella zona aromatica sono presenti quattro singoletti tutti accoppiati con il platino. Le costanti di accoppiamento sono vistosamente diverse, fatto giustificabile considerando la diversa *trans* influenza dei leganti sul platino.

L'ossidazione selettiva sul platino più elettronricco con "Cl₂" avviene in condizioni blande e purtroppo porta ad una miscela di isomeri. L'analisi elementare suggerisce un rapporto complesso:Cl₂ di 1:1 in accordo con l'ossidazione di un solo platino. Lo spettro IR mostra una sola banda, un pò larga, a 2089 cm⁻¹. Purtroppo però lo spettro ¹H NMR è complicato e i diversi isomeri sono difficilmente riconoscibili. Gli spettri del ¹⁹⁵Pt eterocorrelati con l'idrogeno, registrati in reverse, mostrano diversi segnali con valori di chemical shift in accordo con la presenza sia di atomi di platino(II) sia di atomi platino(IV).

Con i dati in nostro possesso è difficile stabilire quali isomeri si formino, ciononostante in letteratura esistono esempi di sistemi simili, caratterizzati in stato solido per mezzo della diffrazione ai raggi X.³³ In questi ciclotetrametallati N,C di platino(IV) il DMSO coordina O legato e *trans* al carbonio. Due possibili isomeri dei nostri prodotti sono quelli rappresentati in figura 27.

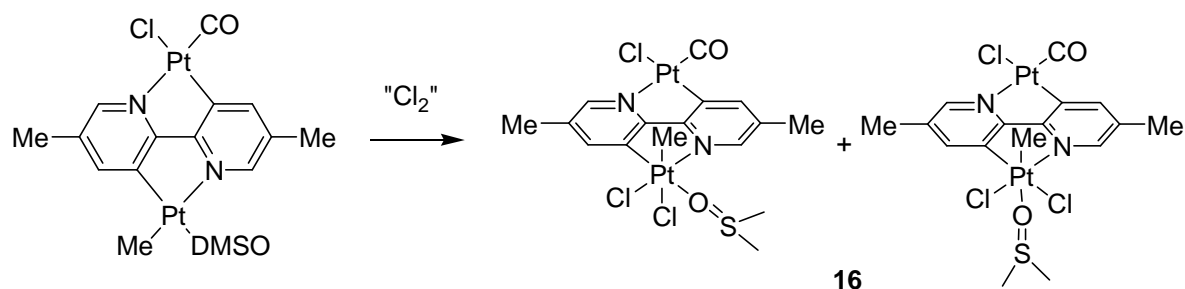


Figura 27

Dopo aver accertato e studiato la reattività dell'azoto non coordinato nella specie mononucleare con un secondo atomo di platino, si è proceduto al tentativo di sintesi di specie eterobimetalliche.

1.3) Specie etero bimetalliche:

Un primo tentativo di coordinazione di un metallo diverso dal platino, è stato fatto per reazione di **3a** con $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$. Purtroppo non si isola il termine platino-oro ma un unico isomero di platino(IV), $[\text{Pt}(\text{bipy-H})(\text{Cl})_3(\text{DMSO})]$, **17a**. La reazione è giustificata dalla forte capacità ossidativa dell' $\text{Au}(\text{III})$. Il nuovo complesso, **17a**, è stato isolato e caratterizzato.

Lo spettro ^1H NMR del prodotto **17a**, mostra sette segnali distinti nella zona aromatica e a $\delta=3,93$ ppm un singoletto con satelliti, con costante di accoppiamento $J(\text{Pt-H})=14.3$ Hz, attribuibile al DMSO, S coordinato. In figura è mostrato uno dei possibili isomeri formati.

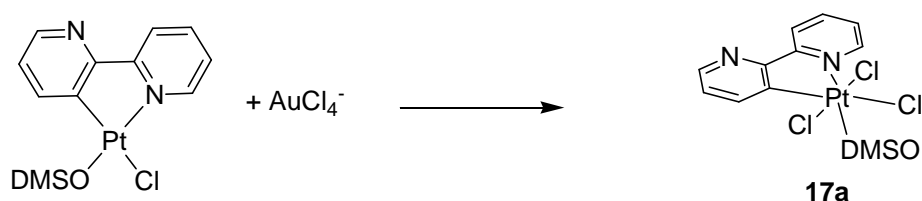


Figura 28

Per reazione del derivato **17a** con 3,5-lutidina si è isolato il corrispondente prodotto di sostituzione, **17d**. Di quest'ultimo derivato oltre alla caratterizzazione spettroscopica ed analitica si è registrato lo spettro di massa. Il diagramma mostra chiaramente il picco del complesso dechlorurato $[\text{17d}-\text{Cl}+\text{H}]^+$. E' comune per sistemi di coordinazione di platino contenenti cloruri, riscontrare il picco relativo alla massa del prodotto senza un cloruro.

Per reazione del $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ con **3a**, $[\text{Pt}(\text{bipy-H})(\text{DMSO})\text{Cl}]$ con **3b**, $[\text{Pt}(\text{bipy-H})(\text{PPh}_3)(\text{Cl})]$ si isola un grezzo di reazione, che trattato con un eccesso di LiCl , fornisce il termine contenente platino e palladio ciclometallati con cloruri a ponte:

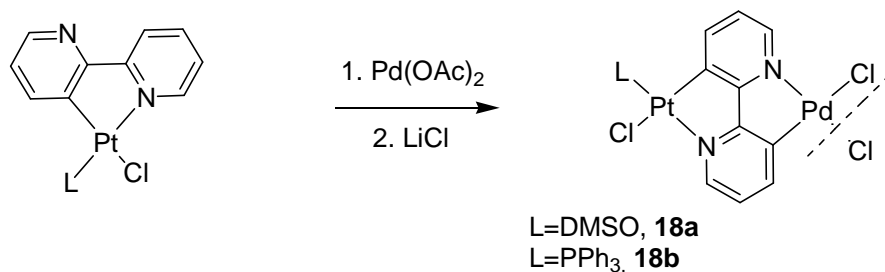


Figura 29

L'assenza del protone $\text{H3}'$ negli spettri ^1H NMR dei dimeri etero bimetallici è indicativo dell'avvenuta seconda metallazione. L' H6 adiacente al platino è fortemente schermato dal cloruro coordinato. L'analogo protone dalla parte del palladio non subisce lo stesso effetto di schermo e questo è spiegabile considerando che il cloruro coordinato a ponte non influenza alla stessa maniera di quello terminale i nuclei che lo circondano. In aggiunta ai dati spettroscopici, l'analisi elementare sostiene la formulazione proposta.

Il dimero reagisce con donatori neutri di due elettroni dando subito l'apertura del ponte cloruro.

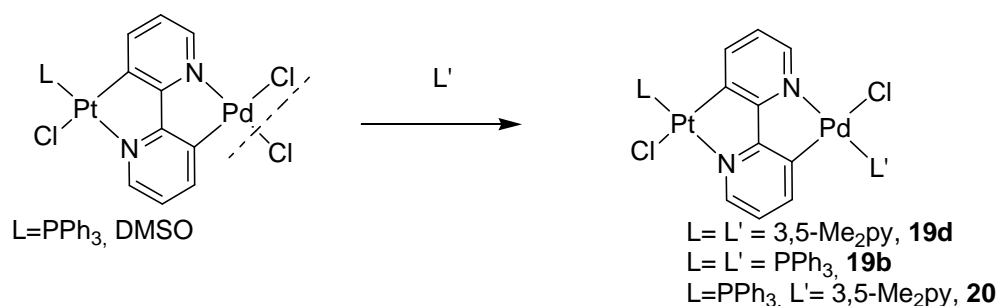


Figura 30

Reazioni di apertura del ponte cloruro:

La reazione del derivato **18a**, $[\{(\text{DMSO})(\text{Cl})\text{Pt}(\mu\text{-bipy-2H})\text{Pd}\}\mu\text{Cl}]_2$ con leganti all'azoto, come la 3,5- Me_2 piridina, porta al complesso palladio-platino simmetrico, $[\text{PtPd}(\mu\text{-bipy-2H})(\text{Cl})_2(3,5\text{-Me}_2\text{py})_2]$, **19d**. La reazione condotta in condizioni blande

porta sia all'apertura del ponte cloruro che alla sostituzione del DMSO con la 3,5-Me₂piridina. Il prodotto ottenuto è stato caratterizzato sia analiticamente che spettroscopicamente. Nel complesso sono presenti dei gruppi metilici, lo spettro ¹H NMR registrato in CD₂Cl₂, mostra un rapporto di integrazione Me/aromatici, di 1:1, in accordo con la formulazione proposta. A δ = 8.80 ppm, un doppietto accoppiato con il platino, J_{Pt-H} = 32 Hz, è attribuibile al protone H6, adiacente al platino. L'analogo protone adiacente al palladio risuona a 8.64 ppm. I restanti protoni della bipyridina sono sovrapposti in un multipletto da 6.84 a 6.63 ppm. In definitiva si vede che i picchi del legante dalla parte del palladio non si discostano significativamente dagli analoghi dalla parte del platino. Queste considerazioni indicano che l'influenza del platino e del palladio sullo spostamento chimico dei nuclei nelle loro vicinanze è essenzialmente simile.

Il complesso dinucleare simmetrico, [PdPt(bipy-2H)(PPh₃)₂(Cl)₂], **19b**, può essere isolato sia a partire dal dimero **18a**, [(DMSO)(Cl)Pt(μ-bipy-2H)Pd]μCl₂ sia a partire da **18b**, [(PPh₃)(Cl)Pt(μ-bipy-2H)Pd]μCl₂, per reazione con PPh₃, in rapporto stechiometrico dimero:fosfina 1:4 e 1:2 rispettivamente. Lo spettro ¹H NMR mostra nella zona aromatica sei risonanze separate e due multipletti relativi ai protoni fosfinici. I due H6 risuonano ancora a chemical shift simile, δ_{Pt} = 9.05 ppm e δ_{Pd} = 8.85 ppm. A campi più alti i restanti quattro segnali, relativi alla bipyridina, risuonano pressoché con lo stesso spostamento chimico. Si può quindi affermare anche in questo caso che i due metalli influenzano pressoché alla stessa maniera lo spostamento chimico delle risonanze bipyridiniche nello spettro del protone. D'altra parte lo spettro del fosforo mostra due segnali, uno dei quali è affiancato da satelliti, J_{Pt-P} = 4155 Hz. Il rapporto d'integrazione dei due segnali è di 1:1 mentre lo spostamento chimico è alquanto differente: δP_{Pt} = 19.88 ppm e δP_{Pd} = 41.89 ppm. In questo caso, come si vede dallo spettro, il chemical shift delle risonanze dei due fosfori è fortemente influenzato dalla natura del metallo di transizione a cui è coordinato.

La reazione tra 3,5-Me₂-py, e **18b**, [(PPh₃)(Cl)Pt(μ-bipy-2H)Pd]μCl₂, procede ugualmente in condizioni blande ma in questo caso il donatore neutro di due elettroni apre il ponte cloruro ma non sposta il legante sul platino. Il prodotto risultante è il corrispondente derivato di platino e palladio non simmetrico, [(PPh₃)(Cl)Pt(μ-bipy-2H)Pd(3,5-Me₂-py)(Cl)], **20**.

Lo spettro ^1H NMR mostra nella zona aromatica, a campi bassi, i picchi relativi ai due protoni H6/6', $\delta_{(\text{H})\text{Pt}} = 9.07$ ppm e $\delta_{(\text{H})\text{Pd}} = 8.66$ ppm in accordo con l'effetto deschermante del cloruro coordinato. A campi più bassi, $\delta = 6.68$ ppm, un multipletto attribuibile agli H4/4' conferma la posizione *trans* all'azoto della trifenilfosfina e lutidina che creano un effetto di schermo sul protone adiacente alla coordinazione. Queste considerazioni sono in accordo con la geometria che prevede il cloruri in *trans* al carbonio ed i leganti neutri *trans* all'azoto. Di tale prodotto si è riusciti ad isolare i cristalli adatti alla risoluzione della struttura ai raggi X confermando la geometria proposta.

La struttura consiste in un impaccamento di molecole di **20**. Una figura ORTEP¹⁹ **20** è mostrata di seguito. Le distanze e gli angoli di legame sono riportati in tabella 8. Gli atomi di platino mostrano un intorno di coordinazione quadrato planare con una leggera distorsione tetraedrica. I due anelli a cinque termini Pt-N-C(5)-C(6)-C(7); Pd-N(2)-C(6)-C(5)-C(4) sono quasi planari. Le distanze ed angoli di legame possono essere paragonati ai corrispondenti valori già trovati per **4b**, $[\text{Pt}_2(\text{bipy-H})\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$, dove l'atomo di Pt si trova nelle stesse condizioni dell'atomo di Pt nel termine eterobimetallico. Un'analisi delle distanze di legame tra i due composti mostra un buon accostamento.

Tabella 8, distanze ed angoli di legame più significativi, composto **20**

Pt – Cl1	2.3687 ± 0.0006	Pd – Cl2	2.3933 ± 0.0006
Pt – P1	2.2285 ± 0.0005	Pd – N2	2.0497 ± 0.0017
Pt – N1	2.1124 ± 0.0016	Pd – N3	2.0378 ± 0.0018
Pt – C7	2.0231 ± 0.0021	Pd – C4	1.9974 ± 0.0024
Cl1 – Pt – P1	94.32 ± 0.02	Cl2 – Pd – N2	92.40 ± 0.05
Cl1 – Pt – N1	90.96 ± 0.05	Cl2 – Pd – N3	88.89 ± 0.06
Cl1 – Pt – C7	172.38 ± 0.05	Cl2 – Pd – C4	174.27 ± 0.07
P1 – Pt – N1	174.69 ± 0.05	N2 – Pd – N3	174.49 ± 0.07
P1 – Pt – C7	93.29 ± 0.05	N2 – Pd – C4	82.35 ± 0.08
N1 – Pt – C7	93.29 ± 0.05	N3 – Pd – C4	96.55 ± 0.08

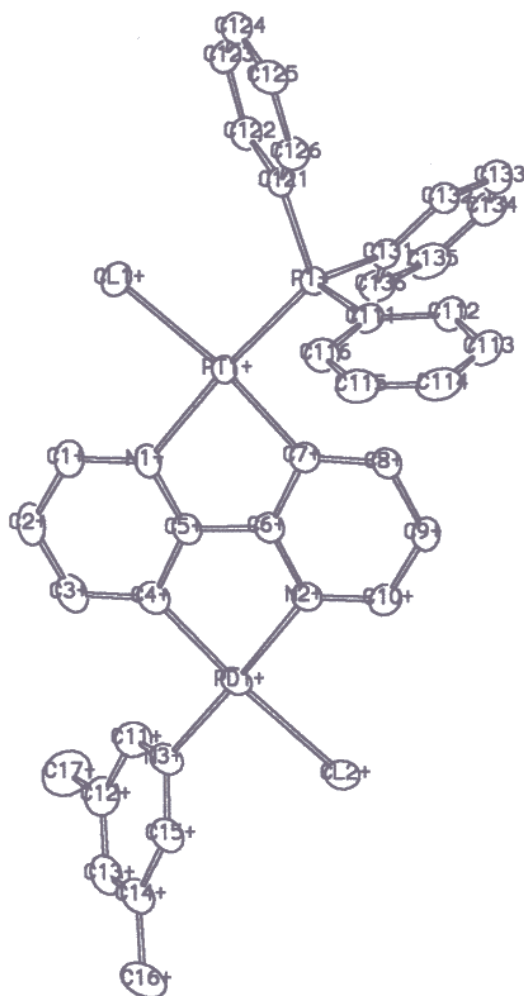


Figura 31

La metodica per la preparazione del dimero di partenza **18b**, $[\{(PPh_3)(Cl)Pt(\mu\text{-bipy-}2H)Pd\}\mu Cl]_2$ prevede la formazione di un intermedio con acetati a ponte che non viene isolato. La reazione di quest'ultimo con LiCl porta al prodotto desiderato; per aggiunta di Na(acac) in luogo del LiCl, si isola in buona resa il termine eterobimetallico non simmetrico, **21**, contenente l'acetilacetonato chelato sul palladio. Questo prodotto è stato ampiamente caratterizzato in soluzione.

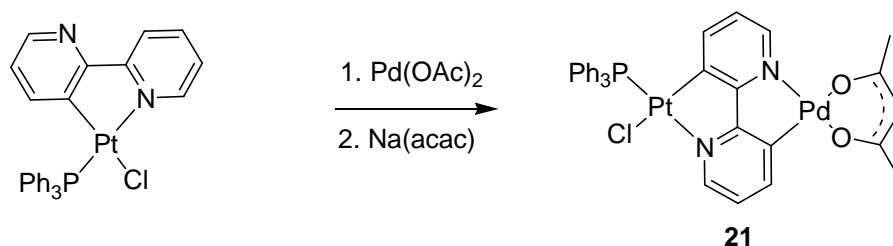


Figura 32

In particolare lo spettro del protone mostra il picco relativo all'H6, fortemente deschermato dal cloruro in *cis* ($\delta=8.95\text{ppm}$) con la tipica forma, dovuta all'accoppiamento con il fosforo in *trans*. La costante di accoppiamento con il platino $J_{\text{Pt-H}}=30.3\text{ Hz}$ è in linea con altri casi analoghi H6 *trans* PPh_3 . L'H4 risuona a campi molto alti, fatto giustificabile dall'effetto della fosfina in *cis*, la costante di accoppiamento con il platino è in linea con l'effetto del cloruro in *trans*. Lo spettro del fosforo mostra un singoletto accoppiato con il platino a $\delta=17.5\text{ ppm}$, la costante di accoppiamento di oltre 4000 Hz conferma la coordinazione *trans* all'azoto. Per questo campione si è inoltre registrato lo spettro bidimensionale eterocorrelato HMQC $^{195}\text{Pt}-^1\text{H}$. Il nucleo NMR attivo nell'isotopo ^{195}Pt , risuona a -4029 ppm , valore tipico per il Pt(II) mostrando uno sdoppiamento dovuto all'accoppiamento con il fosforo. In ultimo uno spettro di massa in elettrospray mostra un picco a $m/z\ 817$ che corrisponde alla massa del complesso protonato meno quella di un cloro, $[\mathbf{21}-\text{Cl}+\text{H}]^+$, confermando la geometria proposta.

La formazione di termini eterobimetallici è stata provata anche per reazione con il dimerico di rodio(I) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\mu\text{Cl}]_2$. Purtroppo il prodotto isolato per reazione in diclorometano è il solo addotto e non si è riusciti nell'intento di ottenere la seconda metallazione.

L'addotto etero bimetallico **22** è stato isolato e caratterizzato sia per via spettroscopica che analitica. Lo spettro ^1H NMR presenta 6 set di segnali relativi alla bipyridina e due multipletti attribuibili ai protoni fosfinici (il settimo protone bipyridinico è sovrapposto ai protoni meta + para della PPh_3). Lo spettro IR, registrato in soluzione, mostra due forti assorbimenti a 2089 cm^{-1} e 2017 cm^{-1} attribuibili ai carbonili coordinati al rodio.

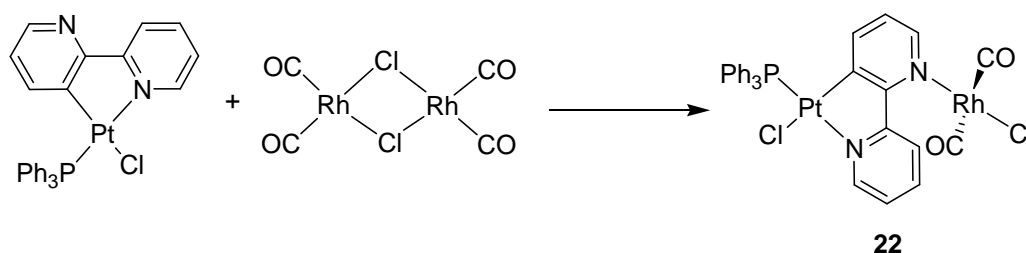


Figura 33

1.4) Attivazione intermolecolare

La metallazione roll-over deriva dalla reazione della 2,2'-bipiridina con l'intermedio elettronrico $[\text{Pt}(\text{Me})_2(\text{DMSO})_2]$. Tra i vari studi, prima di trovare le condizioni adatte per isolare il ciclometallato della bipy, si sono provate varie condizioni di reazione. In particolare, lavorando in cloruro di metilene a temperatura ambiente la reazione segue un altro cammino e si isola una miscela di due isomeri derivanti dall'attivazione intermolecolare di un legame C-Cl del CH_2Cl_2 .

Lo spettro ^1H NMR della miscela di reazione, color panna, mostra almeno due composti. Monitorando tramite spettroscopia ^1H NMR l'andamento della reazione si vede che al passare del tempo cresce la quantità relativa di uno dei prodotti rispetto all'altro. Questa osservazione è spiegabile con una situazione in cui in soluzione è presente un isomero cinetico che al passare del tempo si converte in un isomero termodinamico. Dopo 3 giorni si risolve la miscela ed in soluzione è presente il solo isomero più stabile, **23**.

Lo spettro ^1H NMR del prodotto **23**, $[\text{Pt}(\text{bipy})(\text{Me})_2(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{Cl})]$ mostra un set distinto di quattro di segnali aromatici. A $\delta=3.59$ ppm si osserva un singoletto attribuibile ad un gruppo CH_2Cl coordinato al platino, come indicato dalla costante di accoppiamento $^{195}\text{Pt-H}$ di ca. 50 Hz. E ancora a $\delta=1.38$ ppm si vede un singolo segnale per i metili legati al platino, ($J_{\text{Pt-H}}=68.3$ Hz). I dati spettroscopici in nostro possesso fanno pensare ad una situazione particolarmente simmetrica, fatto confermato dalla risoluzione della struttura ai raggi X.

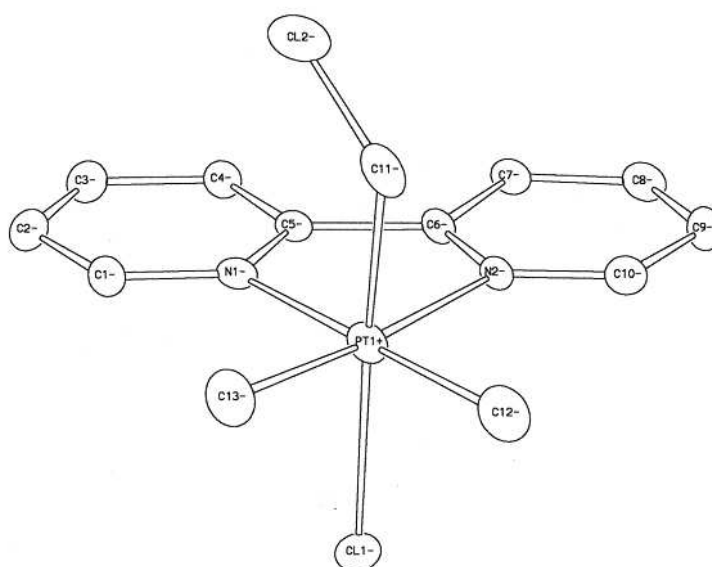


Figura 34

La struttura mostra effettivamente una situazione simmetrica in cui i due metili stanno sul piano di coordinazione della bipyridina mentre il diclorometano attivato sta in posizione assiale. Come si può vedere dalla tabella 9, le distanze di legame Pt-N1 e Pt-N2 sono essenzialmente uguali. Anche le distanze di legame dei cloruri con il metallo, sul piano di coordinazione della bipyridina, sono grosso modo uguali. Gli angoli di legame sul ottaedro sono essenzialmente regolari a parte il “bite” tra il metallo e i due azoti bipyridinici. Questo dato comunque è già stato riscontrato sui complessi di platino(II) quadrato planari.³⁴

Tabella 9, distanze ed angoli di legame più significativi del derivato **23**.

Pt1 – Cl1	2.4332 ± 0.0022	Cl1 – Pt1 – C13	91.47 ± 0.30
Pt1 – N1	2.1520 ± 0.0060	N1 – Pt1 – N2	76.59 ± 0.21
Pt1 – N2	2.1618 ± 0.0052	N1 – Pt1 – C11	96.99 ± 0.29
Pt1 – C11	2.0591 ± 0.0091	N1 – Pt1 – C12	174.28 ± 0.31
Pt1 – C12	2.0492 ± 0.0089	N1 – Pt1 – C13	97.48 ± 0.30
Pt1 – C13	2.0396 ± 0.0086	N2 – Pt1 – C13	91.37 ± 0.27
Cl1 – Pt1 – N1	86.80 ± 0.18	N2 – Pt1 – C12	98.54 ± 0.28
Cl1 – Pt1 – N2	89.66 ± 0.17	N2 – Pt1 – C13	173.90 ± 0.29
Cl1 – Pt1 – C11	176.20 ± 0.24	C11 – Pt1 – C12	86.05 ± 0.39
Cl1 – Pt1 – C12	90.18 ± 0.31	C11 – Pt1 – C13	87.89 ± 0.37

2) Idruri di platino(II) con leganti azotati

I leganti azotati non sono particolarmente comuni nei complessi contenenti idruri di metalli di transizione. La stabilità di queste specie è relazionata ai restanti leganti ancillari che usualmente hanno buone capacità π -acide come il CO, Cp o donatori al fosforo.

Nel caso del platino il primo esempio di complesso idrurico, il complesso *trans*-[HPtCl(PEt₃)₂], risale al 1957 e fu scoperto da Chatt e Duncanson. Per molti anni la chimica degli idruri di platino è stata pressoché dominata da specie mononucleari, principalmente di platino(II) e platino(IV), mentre al giorno d'oggi esistono parecchi esempi di specie sia mono- che polinucleari e anche qualche esempio di specie dinucleari diamagnetiche di platino(I).³⁵

Anche nel caso del platino(II) i leganti ancillari più comuni di specie contenenti legami metallo-idruro sono le classiche fosfine, meno comuni sono i sistemi in cui oltre alle fosfine sono presenti anche dei leganti all'azoto,³⁶ mentre, al contrario, in letteratura è conosciuto solo un numero ridotto di idruri di platino(II) contenenti solamente leganti azotati: essi includono specie cationiche con leganti neutri diamminici, [Pt(=C(CH₃)OCH₂CH₂)(tmeda)H]⁺ (tmeda= N,N,N',N'-tetrametiletilenediammina),³⁷ specie mono- e dinucleari,³⁸ e alcuni recenti complessi olefina-idruro.³⁹ Un discorso a parte meritano gli idruri di platino(II) contenenti leganti azotati ciclometallati: nonostante in letteratura siano presenti numerosi esempi di specie ciclometallate, composti idrurici contenenti leganti azotati ciclometallati sono molto rari ed attualmente si possono trovare solo pochi esempi descritti in letteratura, alcuni contenenti idruri terminali ed altri contenenti idruri a ponte.

A quest'ultima classe di composti appartiene il sistema dinucleare contenente la sequenza N-C-N (legante pincer), [(N-C-N)Pt(μ -H)Pt(N-C-N)]⁺, in cui l'idruro è coordinato a ponte *trans* al carbonio.⁴⁰ Van Koten e collaboratori non riuscirono ad isolare il relativo complesso mononucleare con idruro terminale, [Pt(N-C-N)(H)]. D'altra parte Rasmussen e collaboratori isolarono e caratterizzarono un complesso dinucleare con soli leganti azotati ciclometallati contenente idruri terminali, [(H)Pt(PPh₃)₂(C₁₀N₈)(PPh₃)₂Pt(H)] (C₁₀N₈H₂ = 4,4',5,5'-tetra-ciano-2,2'-bis-imidazolo).⁴¹ Prendendo in considerazione leganti bipyridinici, il primo esempio di specie ciclometallata N,N,C, è stato riportato nel 1990.⁴² Si tratta di un idruro

terminale derivante dal ciclometallato della 6-(metilbenzil)-2,2'-bipiridina. L'idruro è stato ottenuto sia per trasferimento di H^- da parte del $NaBH_4$ sul cloruro derivato, sia per decarbossilazione del corrispondente formile.

Molto recentemente in un articolo di Song e Morris⁴³ si descrive il tentativo di sintesi di sistemi simili aventi *H trans N*. Gli autori non riuscirono però ad isolare il corrispondente idruro terminale e di tale composto si ha una sola caratterizzazione in soluzione, tramite spettroscopia NMR.

Vale infine la pena citare un particolare complesso dinucleare in cui la "comune" terpiridina si coordina a due ioni di platino(II) con sequenza $NC^{\wedge}CN$ dove i due metalli di transizione attivano due legami C-H dell'anello piridinico centrale, $[Pt_2(terpy-2H)(H)_2(L)_2]$ (terpy = 2,2':6',2''-terpiridina).⁴⁴

Come già descritto, la reazione di biperidine 6-sostituite con derivati elettron ricchi di platino(II) porta alla particolare attivazione del legame C-H dell'anello piridinico sostituito, questo raro e interessante comportamento "rollover"^{45,22} porta alla formazione di un anello $N^{\wedge}C$ a cinque termini, $[Pt(N',C(3))(R)(DMSO)]$ (R=Ph, t-but). A sua volta la reazione di questi metil o fenil derivati con HCl porta alla formazione del corrispondente cloruro $[Pt(N',C(3))(Cl)(DMSO)]$. Infine la sostituzione con leganti neutri del DMSO coordinato dà una serie di composti aventi un cloruro legato al platino. Questa particolarità consente il tentativo di sintesi di nuovi idruri ciclometallati $N^{\wedge}C$ per sostituzione diretta del legante anionico. Tra i vari metodi di sintesi di idruri, è stata scelta la reazione con sodio boro idruro che prevede il trasferimento di un H^- dal sale al centro metallico.

Si riporta di seguito la sintesi e la caratterizzazione di una serie di idruri di platino(II) a ponte e terminali, $[Pt(N'-C(3))(H)(L)]$ e $[Pt(N'-C(3))(\mu H)]_n$, tutti contenenti il particolare anello $N'-C(3)$. Da un'analisi della letteratura, queste specie sono i primi idruri di platino(II) ciclometallati $N^{\wedge}C$. La natura del colegante sul platino gioca un ruolo chiave nella sintesi o di specie mononucleari o d'altra parte di specie polinucleari con idruri a ponte, risultanti dall'assemblamento del frammento insaturo a 14 elettroni, $[Pt(N'-C(3))(H)]$.

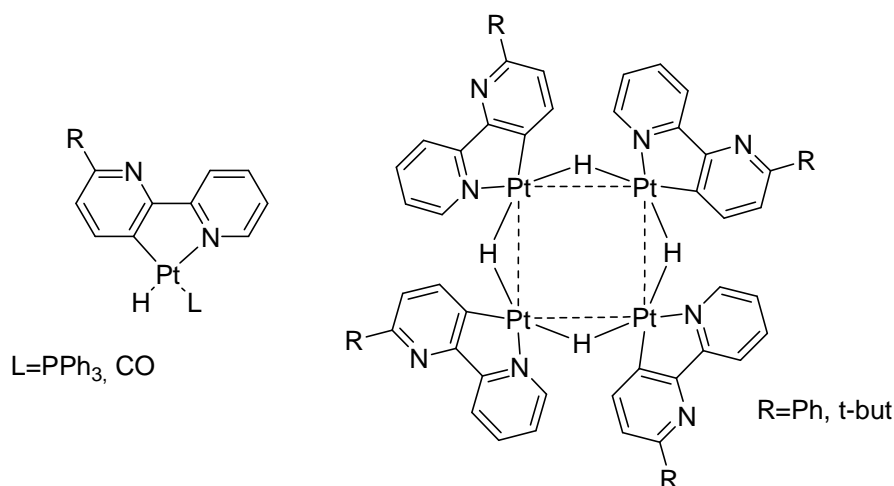


Figura 35

Infine sempre nell'ambito di sistemi idrurici ciclometallati, sono stati isolati e caratterizzati sistemi mono- e dinucleari con bipyridine 6 sostituite ciclometallate tridentate N-N-C, [Pt(N-N-C)(H)] e [(N-N-C)Pt(μ -H)Pt(N-N-C)]⁺, H *trans* N. La formazione delle specie idruriche è stata ottenuta per trasferimento di ione idruro da parte del sale NaBH₄. Il substrato di partenza è stato ottenuto per attivazione di un legame C-H del sostituente benzilico o aromatico in 6 delle bipyridine da parte del platino(II), per formare sia anelli ciclometallati fusi [5,5] che [5,6].

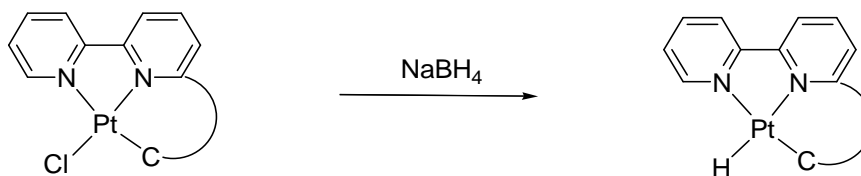


Figura 36

Risultati e discussione

2.1) Specie idruriche con sistemi bidentati “rollover” N,C:

I ciclometallati rollover di partenza [Pt(N',C(3))(Me)(DMSO)], utilizzati per la sintesi degli idruri derivano dalla reazione di due bipyridine con sostituenti diversi sia dal punto di vista sterico che elettronico, la 6-tert-butil-2,2'-bipy e la 6-fenil-2,2'-bipy. Come detto in precedenza, il cammino di reazione nei confronti della metallazione rollover, è relativamente indipendente dalle condizioni steriche ed

elettroniche del sostituito in posizione sei. Anche la reazione per la sintesi degli idruri è essenzialmente indipendente dalla natura del sostituito in posizione sei sulla biperidina: la reazione procede alla stessa maniera e i prodotti risultanti sono gli stessi a prescindere dal sostituito alchilico o fenilico. I composti di partenza $[\text{Pt}(\text{bipy}^{\text{R}}\text{-H})(\text{DMSO})(\text{Me})]$, $\text{R}=\text{t-but}$, Ph , sono stati preparati, come riportato in letteratura,²² in accordo con la reazione:

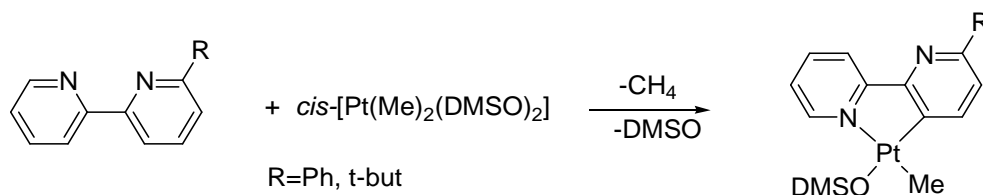
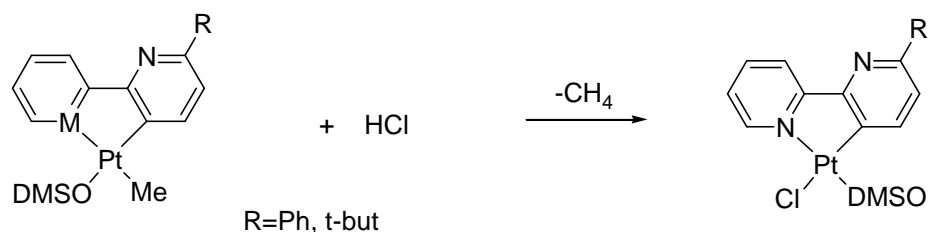


Figura 37

Dai ciclometallati di partenza è possibile isolare in condizioni blande i corrispondenti cloruri **24a** e **25a**, per reazione con HCl acquoso a temperatura ambiente ed in acetone. Il ciclo a cinque termini comprendente il metallo è robusto e non è stata osservata in queste condizioni la rottura del legame $\text{Pt-C}(\text{sp}^2)$. Tale reazione necessita della presenza di un leggero eccesso di DMSO , per evitare la formazione di un composto dinucleare connesso da due cloruri a ponte che si formerebbe per eliminazione di DMSO .

Sulla base dei dati di letteratura si può supporre che il meccanismo di tale reazione preveda una prima addizione ossidativa di HCl seguita da veloce eliminazione riduttiva di metano, nelle esperienze passate non si è mai vista nessuna specie idruro alchile di platino (IV).



$\text{R}=\text{t-but}$, **24a**; Ph , **25a**

Figura 38

Tale reazione porta alla formazione di un solo isomero con il cloruro *trans* al carbonio, come atteso sulla base della diversa *trans* influenza dei leganti, tale configurazione è confermata da dati spettroscopici IR ed ^1H NMR, in particolare è indicativa la costante di accoppiamento $^3\text{J}(\text{Pt-H})$ relativa ai protoni metilici del dimetilsolfossido coordinato il cui valore (24.7 Hz, (**24a**) e 24.2 Hz, (**25a**)), è in accordo con un DMSO *trans* all'azoto. La reazione di **24a** e **25a** con leganti neutri quali PPh_3 , CO e 3,5- Me_2 -piridina, porta all'isolamento con buona resa dei composti **24b-24d** e **25b-25d**, rispettivamente. Tutti i derivati sono stati isolati allo stato solido e caratterizzati spettroscopicamente e analiticamente. In tutti i composti si mantiene la geometria che prevede il Cl *trans* al carbonio; questo è confermato dal fatto che la costante di accoppiamento con il ^{195}Pt relativa al protone in orto all'azoto coordinato (H6) è in linea con la *trans*-influenza del legante in *trans*, i chemical shift dei protoni H6 (δ ca. 9.4-9.8), in tutti i casi sono decisamente a campi bassi, come usualmente trovato quando un cloro si trova in prossimità di tale protone. Lo spettro ^{31}P NMR dei complessi **24b** e **25b** mostra un segnale affiancato da satelliti in rapporto 1:4:1 con costante di accoppiamento in accordo con un fosforo *trans* all'azoto, gli spettri IR dei composti **24c** e **25c** mostrano delle bande a 2104 e 2112 cm^{-1} per R=t-but e Ph rispettivamente, in accordo con uno stiramento del monossido di carbonio legato *trans* ad un azoto.

Visto l'interesse verso composti contenenti legami metallo-idruro e la carenza di tali specie con ciclom metallati azotati N^+C si è pensato di procedere al tentativo di sintesi di nuovi idruri a partire dai complessi **24a-24d** e **25a-25d** per reazione con $\text{Na}[\text{BH}_4]$. Come punto di partenza è sembrato più logico utilizzare il substrato contenente la trifenilfosfina, data l'attitudine dei leganti al fosforo a stabilizzare i composti idrurici. La reazione di tale composto in THF a temperatura ambiente è delicata e richiede condizioni strettamente controllate, atmosfera inerte e solventi anidri. Il prodotto ottenuto, seppur in bassa resa (essenzialmente dovuta all'alta solubilità del prodotto ottenuto e alla difficoltà nella cristallizzazione) mostra nella zona idrurica dello spettro ^1H NMR un doppietto affiancato da satelliti in rapporto 1:4:1, confermando la natura dell'idruro terminale, con costante di accoppiamento in accordo con altri sistemi con idruro *trans* all'azoto. In particolare sono molto simili al valore registrato nel caso di $[\text{Pt}(\text{N},\text{N},\text{C})\text{H}]$ dove N,N,C= 6-fenil-2,2'-bipy (1460 Hz), nel quale è presente un anello ciclom metallato N^+C a cinque termini. Gli spettri del fosforo presentano una costante d'accoppiamento con il platino in linea, come atteso, con un

fosforo *trans* al carbonio. Lo spettro IR del composto registrato in sospensione di nujol mostra una banda a 2200 cm^{-1} , attribuibile allo stiramento dell'idruro terminale.

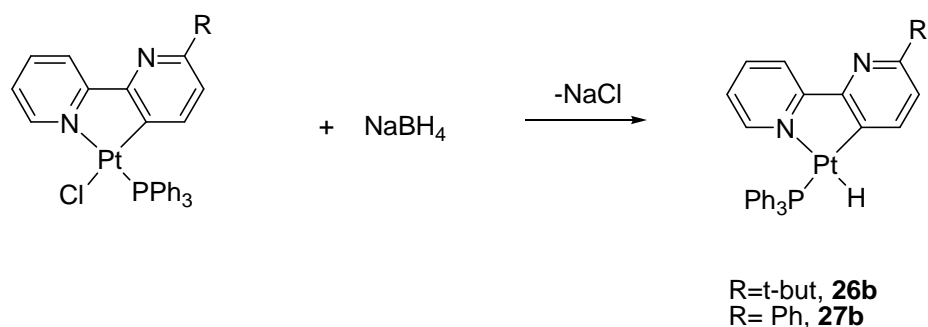


Figura 39

Gli idruri **26b** e **27b** sono stati isolati in stato solido e tutti i dati rilevati dalla caratterizzazione dimostrano come atteso che la reazione avviene con isomerizzazione. Questi composti sono una conferma di come i leganti al fosforo abbiano la capacità di stabilizzare questo tipo di derivati.³⁶

La sintesi di idruri ciclometallati N⁺C a partire dai composti **24a**, **24d** e **25a**, **25d**, sempre per reazione con il sodio boroidruro, segue un altro cammino: in questo caso infatti si isolano in stato solido degli idruri polinucleari dove spettri NMR e analisi elementare suggeriscono un sistema privo del quarto legante. La reazione anche in questo caso è molto delicata e, oltre a richiedere atmosfera inerte e solventi distillati di fresco, è dipendente dalla quantità di volume di solvente, infatti per soluzioni concentrate si ha completa decomposizione del prodotto.

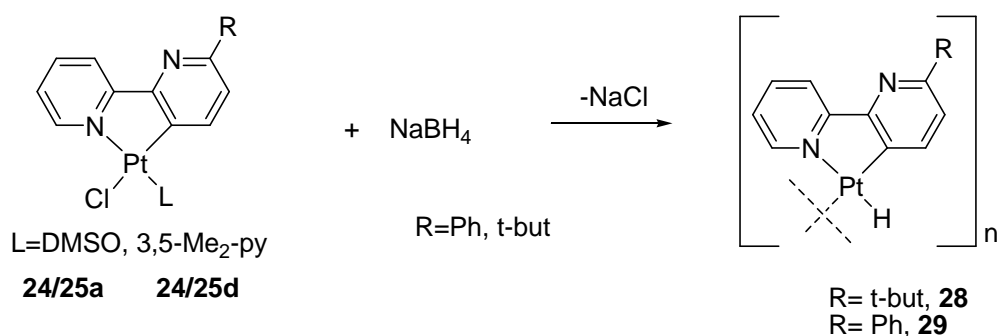


Figura 40

Il nuovo idruro, di colore rosso vivo, è stabile in stato solido e come detto in precedenza mostra uno spettro ^1H NMR indicativo di una specie molto simmetrica: in particolare la zona idrurica presenta un singoletto con una serie di satelliti dovute

all'accoppiamento con il ^{195}Pt . Le costanti di accoppiamento, 1011, 387 e 39 Hz rispettivamente, indicano un idruro accoppiato con tre diversi atomi di platino. Lo spettro è in accordo con un idruro a ponte tra due atomi di platino, coordinato in *trans* ad un azoto e a un carbonio, da cui le costanti di accoppiamento di 1011 e 387 Hz, rispettivamente, e con un terzo atomo di platino più lontano. Da un'analisi più accurata però, appare un altro set di satelliti non facilmente interpretabili perchè di ordine superiore al primo. Lo spettro IR di tale composto non presenta alcuna banda nella zona degli idruri terminali, a conferma della natura a ponte. L'analisi elementare di tale composto è in accordo con un rapporto legante platino 1:1 e conferma l'astrazione del quarto legante neutro. La non presenza del colegante sul metallo implica una situazione molto particolare in cui lo ione di metallo di transizione è altamente insaturo, a 14 elettroni, non rispettando la EAN, che correla la stabilità dei complessi con il numero degli elettroni esterni.

Purtoppo tutti questi dati analitici non aiutano nella comprensione della nuclearità di tale composto.

Per affrontare tale problema sono stati eseguiti molti tentativi di ottenimento di cristallo singolo per la risoluzione della struttura ai raggi X, ma purtroppo, il solido è amorfo e l'instabilità per lungo periodo in soluzione in vari solventi non aiuta nell'intento. Sulla base della sola analisi NMR non si può stabilire la nuclearità ma solamente che la molecola è composta da almeno tre unità monomeriche; si è provato quindi a simulare lo spettro, trovando un buon accostamento sia per il termine trinucleare che per un sistema tetranucleare, anche se la formulazione tetranucleare si accosta meglio al risultato sperimentale.

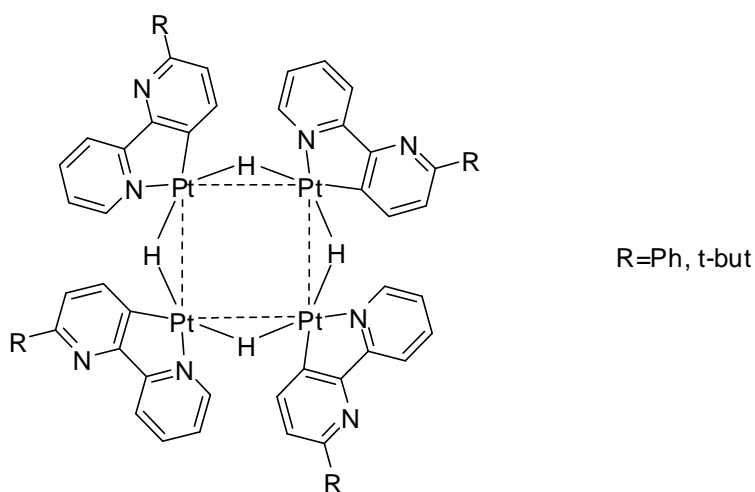


Figura 41

La simulazione è stata applicata in primo luogo separatamente per ogni isotopomero ed infine per l'intero sistema. Nel caso del sistema contenente quattro platini uniti da quattro idruri a ponte, l'isotopomero A, (Pt_4H_4 , 19.21%), si ha un sistema di spin A_4 con quattro idruri magneticamente equivalenti. A tale sistema è attribuibile il singoletto principale, (δ ca. -14). La specie B, l'isotopomero in maggiore quantità percentuale ($^{195}\text{PtPt}_3\text{H}_4$, 39.22%) presenta un sistema di spin $AA'A''A'''X$: lo spettro consiste in quattro set di segnali diversi centrati a (δ ca. -14): tre doppietti (H *trans* a N, $^1\text{J}(\text{Pt-H})$) 1011; (H *trans* a C, $^1\text{J}(\text{Pt-H})$) 387; (H lontano da ^{195}Pt , $^3\text{J}(\text{Pt-H})$) 39 Hz e un singoletto, H lontano da ^{195}Pt senza accoppiamento Pt-H (come H3 in B, figura 44). Gli isotopomeri C1 e C2 ($^{195}\text{Pt}_2\text{Pt}_2\text{H}_4$, 30.04% del totale) contengono entrambi un sistema di spin $AA'A''A'''XX'$ e sono stati simulati separatamente. Essi sono, per ragioni di simmetria, in rapporto 2:1, infatti C1 ha intensità doppia rispetto a C2. Lo spettro calcolato consiste di diverse linee, corrispondenti ai segnali sperimentali e indicano che le costanti di accoppiamento maggiori (^1J) 1011 e 387 Hz sono di segno opposto alla minore (^3J) -39 Hz.

Tali segnali sono dipendenti dalle costanti $^1\text{J}(\text{Pt-Pt})$ e $^2\text{J}(\text{Pt-Pt})$, il miglior accostamento degli spettri calcolati con quelli sperimentali si è trovato per valori di circa 3000 e ca. 200 Hz rispettivamente. Questi dati sono in accordo con altri casi simili di costanti di accoppiamento Pt-Pt.⁴⁶

L'isotopomero D ($^{195}\text{Pt}_3\text{PtH}_4$, 10.22% del totale) è un sistema di spin $AA'A''A'''XX'X''$ e contribuisce in maniera minore, anche perchè lo spettro mostra diverse linee. In ultimo l'isotopomero E ($^{195}\text{Pt}_4\text{H}_4$, 1.31%, $AA'A''A'''XX'X''X'''$) mostra uno spettro calcolato molto complicato che comunque è trascurabile vista la bassa abbondanza rispetto al totale. In definitiva la simulazione ha mostrato come le due costanti di accoppiamento principali $^1\text{J}(\text{Pt-H})$ 1011, 387 Hz siano di segno opposto rispetto alla minore $^3\text{J}(\text{Pt-H})$ di 39 Hz, e ancora che le costanti Pt-Pt hanno un valore $^1\text{J}(\text{Pt-Pt}) > \text{ca. } 3000 \text{ Hz}$ e $^2\text{J}(\text{Pt-Pt}) > \text{ca. } 200 \text{ Hz}$.

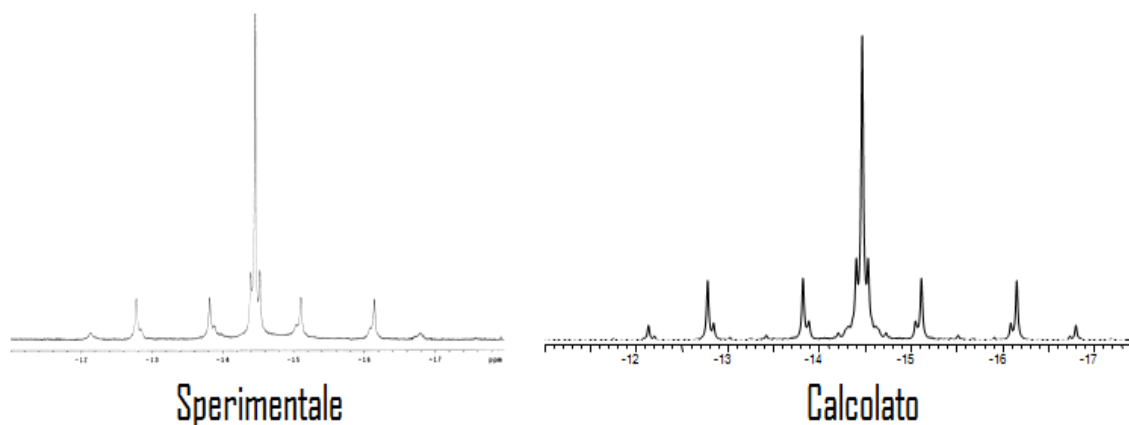


Figura 42

Figura 43

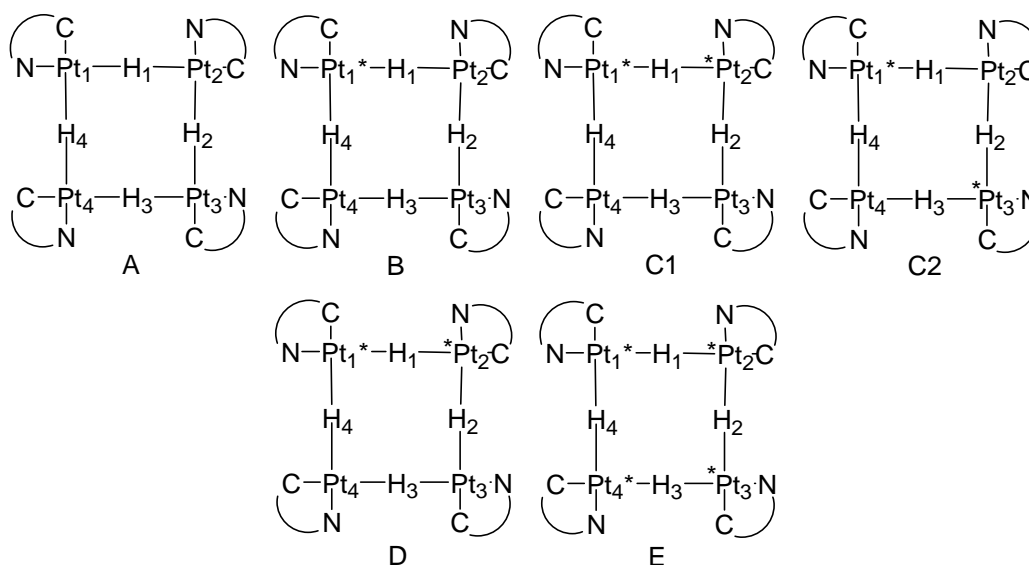


Figura 44

La conferma definitiva della nuclearità del sistema è arrivata dall'analisi dello spettro di massa ESI di entrambi i composti, **28** e **29**, R= t-but e Ph rispettivamente: lo spettro mostra in entrambi i casi le corrispondenti unità tetrameriche protonate [**28** + H]⁺, [**29** + H]⁺, mentre non si nota alcuna evidenza dell'unità contenente tre platini.

Vista la condizione altamente insatura in cui si trova il platino nel monomero componente il tetramero, si è pensato di verificare la reattività di tale unità con dei donatori, per reazione di **28** e **29** con DMSO, CO, 3,5-Me₂-py and PPh₃.

La reazione con PPh₃ sia nel caso del sostituito tert-butilico che fenilico apre il ponte, isolando in condizioni blande, temperatura ambiente e rapporto stechiometrico fosfina platino 1:1, il corrispondente idruro terminale. La reazione è immediata ed è accompagnata da un vistoso cambiamento di colore da rosso vivo a giallo.

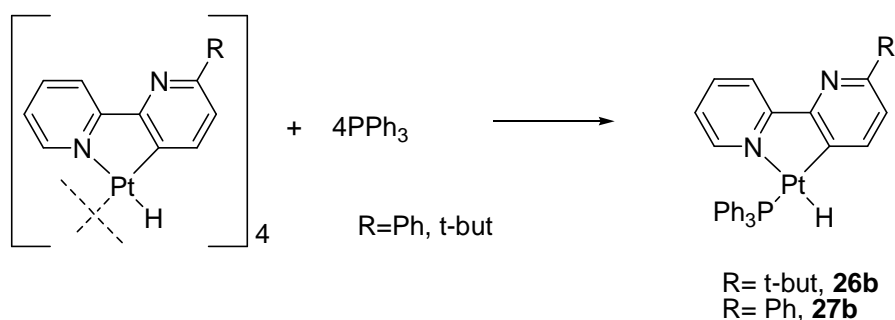


Figura 45

La caratterizzazione dei prodotti ottenuti da tale reazione è essenzialmente basata sull'analisi dello spettro NMR sia del protone che del fosforo. Per confronto con le specie ottenute a partire dal monomero $[\text{Pt}(\text{bipy-2H})(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$, tali composti sono stati identificati come, **26b** e **27b**.

L'analogia reazione a partire dal sistema tetranucleare con CO anziché trifenilfosfina porta alla sintesi di un nuovo idruro, non ottenibile per via diretta a partire dal corrispondente complesso mononucleare, infatti la reazione dei cloruri **24c**, **25c**, con NaBH_4 genera completa decomposizione del complesso. Gorgogliando monossido di carbonio in una soluzione contenente il sistema tetranucleare, sia che si tratti del complesso contenente la bipyridina 6 fenile o la 6 tert butile si ha immediata variazione di colore da rosso a giallo cupo. Lo spettro ^1H NMR della nuova specie è indicativo, in particolar modo nella zona a campi alti, dell'avvenuta reazione: il singoletto affiancato da un complesso sistema di satelliti, si trasforma in un singoletto con chemical shift differente, rispetto al prodotto di partenza, e con solamente due satelliti in rapporto 1:4:1. La costante di accoppiamento $J_{\text{Pt-H}}$ è in accordo con un H *trans* ad un N, lo spettro infrarosso in soluzione mostra una intensa banda nella zona dei carbonili terminali, in accordo con un CO *trans* al carbonio (2179 e 2048 cm^{-1} , rispettivamente) mentre nella zona $2000\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ si nota la banda dovuta allo stiramento del Pt-H. Purtroppo l'elaborazione della soluzione per l'isolamento del prodotto allo stato solido porta a decomposizione: durante l'evaporazione del solvente si ha probabilmente un'astrazione del CO con relativa decomposizione. Tuttavia tale reazione avviene anche in stato solido mantenendo i composti **28** e **29** sotto atmosfera di CO per diverse ore. In tale maniera è stato possibile isolare i corrispondenti idruri terminali, ottenendo così anche una caratterizzazione analitica dei nuovi prodotti. La difficoltà nell'isolamento allo stato

solido di questi derivati idrurici per via diretta è quindi da ascrivere all'elaborazione della reazione che come si è visto porta a decomposizione.

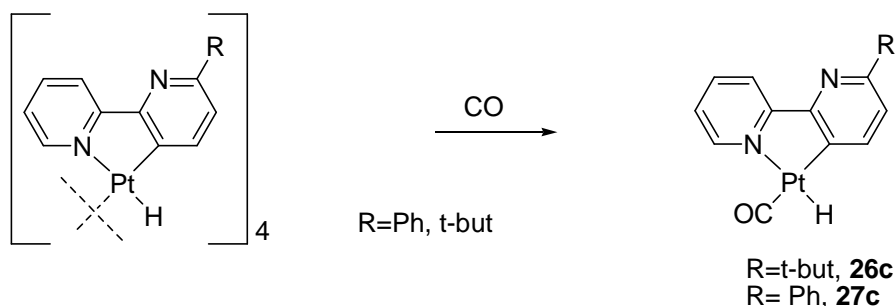


Figura 46

La geometria del complesso in soluzione è stata ulteriormente confermata da un esperimento NOE 1d: irradiando il segnale idrurico del complesso **26c** si vede chiaramente un contatto nello spazio tra l'idruro e l'H4. Questo è in linea con una coordinazione dell'idruro *cis* al protone legato al carbonio (4) inoltre un disaccoppiamento selettivo sull'idruro trasforma il doppietto di doppietti dell'H₄ (⁴J_{H-H} = 1.3 Hz in un semplice doppietto (J_{H-H} 8.1Hz). Questo ultimo esperimento trasforma il sistema di spin ABX, dovuto all'accoppiamento con l'idruro in *cis*, nel classico sistema AB di questo tipo di sistemi.

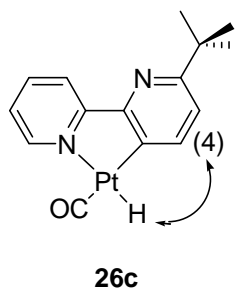


Figura 47

La caratteristica per eccellenza del monossido di carbonio è la capacità di agire come π accettore, complessi contenenti tale legante sono presi come riferimento per misurare la capacità di retrodonazione di altri donatori. Come è già stato descritto, i complessi idrurici di platino(II) sono generalmente stabilizzati da leganti π acidi; non ci si deve sorprendere quindi, se tale legante sia capace di aprire con facilità il ponte idruro della specie insatura a 14 elettroni.

D'altra parte con leganti come il DMSO o donatori all'azoto le reazione nelle medesime condizioni non porta all'apertura del ponte; questo può essere spiegato dal

punto di vista elettronico in termini di retrodonazione π . Tuttavia forzando le condizioni di reazione, come ad esempio con un forte eccesso di legante (solubilizzando il composto in lutidina o DMSO) si ottiene il corrispondente idruro terminale. Anche in questo caso il cammino di reazione è accompagnato da una variazione di colore per entrambi i leganti, da rosso a giallo. L'isolamento degli idruri mononucleari contenenti il DMSO e la 3,5-Me₂py non ha avuto successo: il tentativo di cristallizzazione ha fallito, in quanto l'aggiunta di idrocarburi alifatici provoca uno spostamento dell'equilibrio alla specie tetranucleare. La caratterizzazione dei nuovi composti si limita ad uno studio in soluzione, gli spettri NMR registrati in d₆-DMSO ed in d₅-piridina (purtroppo la 3,5-Me₂py deuterata non era disponibile) mostrano, a campi negativi, un singoletto accoppiato da satelliti con rapporto d'integrazione rispetto al segnale principale di 1 a 4, in linea con l'ipotesi di idruro terminale. La costante d'accoppiamento J(Pt-H) intorno ai 1500 Hz è in accordo con l'idruro *trans* all'azoto. Gli spettri IR dei composti mostrano tra l'altro una banda a circa 2200 cm⁻¹, anch'essa in accordo con l'idruro terminale.

Alla luce di questi risultati appare probabile che la stabilità del cluster a 56 elettroni contenente legami a 3 centri e 2 elettroni Pt-H-Pt è supportata da legami platino – platino, che contribuiscono all'assemblamento e alla stabilizzazione del tetramero.

2.2) Specie idruriche mononucleari con sistemi tridentati N,N,C:

Lo studio sui derivati idrurici di platino(II) contenenti leganti azotati è proseguito con una serie di complessi nei quali alcune 2,2'-bipiridine 6-sostituite agiscono da leganti anionici tridentati con sequenza N,N,C. Tale lavoro era stato avviato in precedenza presso il laboratorio dove è stata svolta la tesi dottorato ed è stato ora portato a termine. Le bipiridine utilizzate per la sintesi degli idruri terminali sono alcune 6-benzil-2,2'-bipiridine con cui sono stati sintetizzati i cloruro complessi [Pt(N,N,C)Cl]:

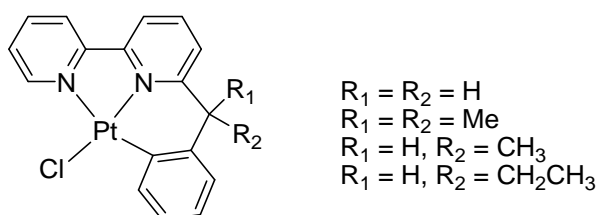


Figura 48

Dai cloruri, per reazione con NaBH_4 in THF, sono stati ottenuti i corrispondenti idruri terminali $[\text{Pt}(\text{N},\text{N},\text{C})\text{H}]$.

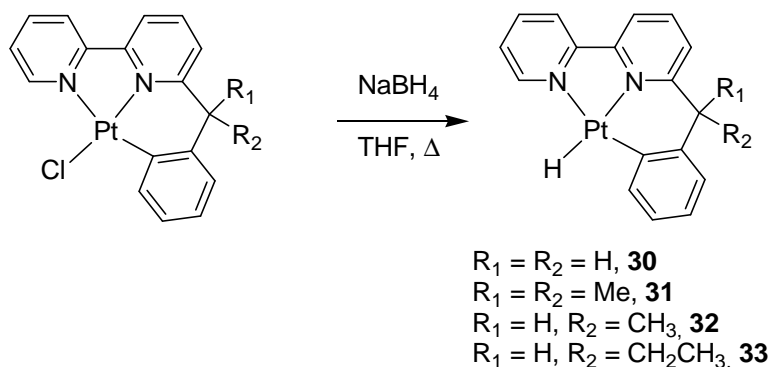


Figura 49

La reazione è molto delicata e richiede condizioni strettamente controllate, ad esempio necessità di solventi distillati, anidrificati di recente e atmosfera inerte. Tutti i prodotti sono stati caratterizzati in soluzione ed in stato solido con analisi elementare. In particolare gli spettri ^1H NMR mostrano, nella zona idrurica, a δ circa -13.5 ppm, un singoletto affiancato da satelliti in rapporto 1:4:1 che conferma la natura terminale dell'idruro. La costante di accoppiamento con il platino $J_{\text{Pt-H}}$ di circa 1600 Hz è molto elevata, ma in linea con un idruro *trans* ad un azoto. Gli spettri IR, registrati in sospensione di nujol mostrano la banda attribuibile allo stiramento del Pt-H in un range 2157-2126 cm^{-1} .

Per analogia con i corrispondenti cloruri, i ciclometallati a sei termini negli idruri isolati adottano probabilmente una conformazione a barca.

In soluzione i derivati della dimetilbenzil e della benzil bipyridina, sono flussionali nella scala di tempo NMR, in un ampio range di temperature. Infatti da temperatura ambiente a -80°C il picco relativo ai protoni ($\text{R}=\text{R}'=\text{H}$) o ai gruppi metilici ($\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$) del benzile mostra un'unica risonanza.

Nel caso della metilbenzil ($\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$) e della etilbenzil bipyridina ($\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_2\text{H}_3$), lo spettro ^1H NMR dei composti **32** e **33**, mostra un set di segnali per il protone e per il sostituito alchilico sul centro stereogenico, questo dato è in linea sia con un comportamento statico che dinamico. Se assumiamo un conformero rigido, nella scala di tempo NMR, il sostituito alchilico avrà una certa interazione con il metallo. Infatti uno spettro registrato a 80 MHz del complesso **33**, mostra un debole accoppiamento “*long-range*” del metile con il ^{195}Pt (4 Hz), indicativo di qualche interazione col metallo.

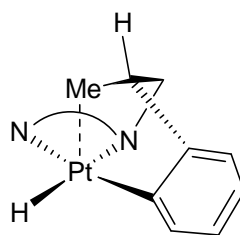
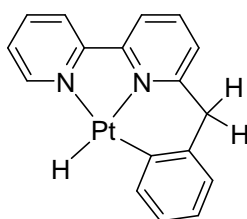


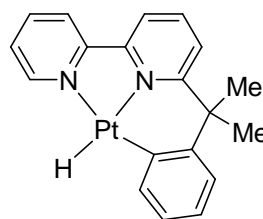
Figura 50

Comunque un comportamento dinamico non può essere del tutto escluso: nella scala di tempo NMR il rovesciarsi della barca può essere rapido, e quindi mostrare ugualmente il debole contatto con il platino.

La natura del sostituente sul carbonio benzilico ha un notevole effetto sulla stabilità dell'idruro. Questo può essere spiegato considerando le possibili interazioni di tipo "pre-agostico" tra il metallo e i sostituenti sull'atomo di carbonio benzilico nella conformazione a barca: il termine disostituito si presenta molto stabile, al contrario il composto **30** è estremamente reattivo.



molto reattivo



molto stabile

Figura 51

Questo comportamento è confermato anche dalla spettroscopia NMR dal valore della costante di accoppiamento con l'idruro: $J(\text{Pt-H})$ 1600 Hz benzil bipyridina, 1606 Hz metilbenzil e etilbenzil bipyridina e 1628 Hz nella dimetilbenzil bipyridina.

Un discorso a parte merita l'idruro ottenuto a partire dal ciclometallato della 6-fenil-2,2'-bipyridina: infatti la reazione con NaBH_4 in THF porta ad una miscela di idruro terminale, **34a**, e idruro a ponte, **34b**.

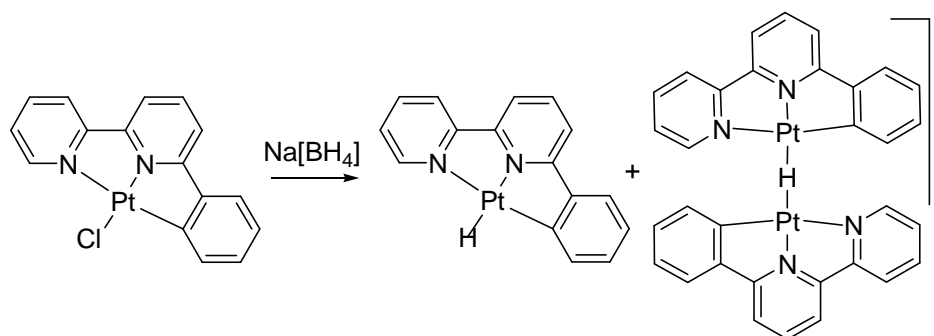


Figura 52

Lo spettro ^1H NMR presenta una serie complicata di segnali nella zona aromatica, mentre d'altra parte la zona idrurica è più semplice e indicativa della presenza di due prodotti. Il primo singoletto risuona a $\delta = -12.98$ ppm accoppiato da satelliti in rapporto circa 1:2,2:1 (1:8:18:8:1), composto **34b**. Mentre il segnale relativo all'idruro terminale cade a -9.72 ppm e presenta delle satelliti con costante di accoppiamento 1460 Hz in rapporto 1:4:1 con il segnale principale, prodotto **34a**.

Come si è visto la natura del sostituente gioca un ruolo chiave sulla stabilità di questi complessi. Questo implica due considerazioni: il derivato più semplice da studiare, essendo il meno reattivo, è sicuramente l'idruro della dimetilbenzil bi piridina, **31**, d'altra parte il più interessante ma anche il più difficile da trattare è il derivato della benzil bi piridina, **30**.

3) Ciclomettallazione “classica” N,N,C della 6,6'-difenil-2,2'-bipiridina

La 6,6'-difenil-2,2'-bipiridina, $\text{bipy}^{2\Phi}$, è un legante interessante sotto diversi punti di vista: in primo luogo ha una struttura molto simile a quella della 6-fenil-2,2'-bipiridina, uno dei leganti più interessanti e maggiormente studiati nel campo della ciclometallazione. Rispetto a questo, la presenza del secondo anello fenilico conferisce nuove potenzialità a questo legante, che ha mostrato in tempi recenti di possedere un comportamento chimico piuttosto ricco ed inusuale.¹⁸ La reazione con derivati elettron-ricchi di platino(II), come $[\text{Pt}(\text{Me})_2(\text{DMSO})_2]$, ha portato ad attivazione multipla di legami C-H con formazione, a seconda delle condizioni di reazione, di un derivato mononucleare $[\text{Pt}(\text{bipy}^{2\Phi}-2\text{H})(\text{DMSO})]$, o di una specie dinucleare, $[(\text{DMSO})\text{Pt}(\mu\text{-bipy}^{2\Phi}-4\text{H})\text{Pt}(\text{DMSO})]$.

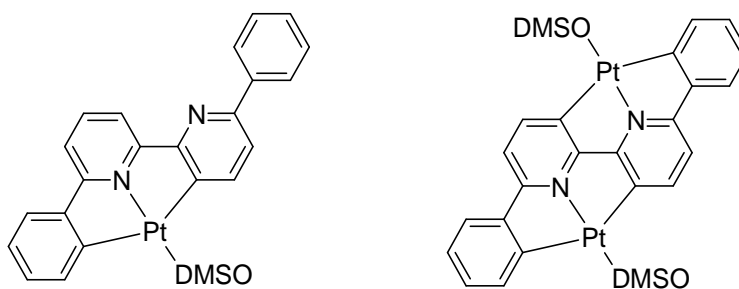


Figura 53

I due complessi contengono la sequenza di donatori C,N,C, piuttosto rara in quanto implica due atomi di carbonio coordinati in mutua posizione *trans*. Inoltre contengono un sistema di anelli aromatici fusi con una elevata delocalizzazione π . Nel composti mononucleare la 6,6'-difenil-2,2'-bipiridina agisce da legante dianionico tridentato con 5 anelli fusi, nel derivato dinucleare agisce come legante a ponte, esadentato tetra anionico, con otto anelli fusi.

Visto l'interessante comportamento chimico di questo legante si è deciso di proseguire gli studi sulla sua reattività. Dopo averne investigato il comportamento con derivati organometallici elettron-ricchi di platino(II), come $[\text{Pt}(\text{R})_2(\text{DMSO})_2]$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}$) si è studiata ora la reattività nei confronti di un derivato inorganico di platino, $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$.

Risultati e discussione

La reazione della 6,6'-difenil-2,2'-bipiridina con il sale inorganico $K_2[PtCl_4]$, nelle classiche condizioni di Morgan porta dopo 5 giorni ad un precipitato arancione. L'intento era di far comportare questa bipiridina da legante anionico tridentato N,N,C, un comportamento classico per le 2,2'-bipiridine 6-sostituite, ma ancora non osservato per questo eterociclo. Questo tipo di coordinazione può essere ostacolato dalla presenza del secondo anello fenilico, il cui ingombro sterico può rendere difficoltosa la formazione sia dell'addotto $[Pt(N,N)Cl_2]$ che del ciclometallato $[Pt(N,N,C)Cl]$.

Per reazione della 6,6'-difenil-2,2'-bipiridina con $K_2[PtCl_4]$ in rapporto molare 1:1, nelle classiche condizioni di Morgan (in acqua a riflusso, in presenza di HCl), si è isolato, con discreta resa, un derivato i cui dati analitici e spettroscopici sono in accordo con la formulazione $[Pt(N,N,C)Cl]$. In particolare, l'analisi dello spettro 1H NMR mostra l'assenza di un protone aromatico e la non equivalenza sia dei due anelli piridinici che dei due anelli fenilici. Uno dei due fenili appare deprotonato, per cui la formulazione più probabile per questo derivato è la seguente:

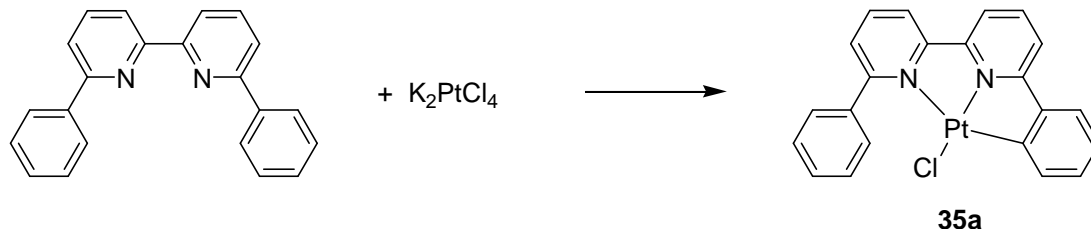


Figura 54

Per caratterizzare in maniera completa questo derivato sono stati effettuati molti tentativi di ottenere cristalli adeguati per una determinazione della struttura ai raggi X. Non essendo riusciti in questo intento, si è pensato di sintetizzare l'analogo derivato di palladio, che può dare specie strutturalmente molto simili a quelle del platino.

In questo caso la reazione di ciclometallazione è stata effettuata nelle stesse condizioni a partire da $Na_2[PdCl_4]$. I dati analitici e spettroscopici del complesso ottenuto sono in accordo con l'avvenuta ciclometallazione. Lo spettro 1H NMR è simile a quello dell'analogo complesso di platino, **35a**, anche se con alcune lievi differenze.

Del complesso $[\text{Pd}(\text{bipy}^{2\Phi}\text{-H})\text{Cl}]$, **36**, è stata risolta la struttura ai raggi X. La struttura conferma la coordinazione tridentata della biperidina sostituita in una geometria quadrato planare distorta. Il cristallo è triclinico centrosimmetrico, e nell'unità asimmetrica sono presenti quattro molecole indipendenti. La struttura può essere confrontata con quella del complesso $[\text{Pd}(\text{N,N,C})\text{Cl}]$ dove N,N,C è la 6-fenil-2,2-biperidina deprotonata⁴⁷. Le strutture dei due ciclometallati sono significativamente diverse. In particolare, una differenza notevole si osserva nella distanza Pd-N2: si passa da un valore di 2.067 Å nel derivato della fenilbiperidina a 2.247 Å (valore medio nelle quattro molecole indipendenti) nel nuovo complesso. Questa distanza è estremamente lunga, il fenile ha quindi un notevole effetto sulla struttura del complesso. L'effetto è quello di distorcere notevolmente la geometria del complesso allontanando sensibilmente un atomo di azoto dal metallo.

Alcune distanze medie selezionate sono riportate nella Tabella 10:

Tabella 10, distanze ed angoli selezionati, derivato **36**

	$\text{Pd}(\text{bipy}^{2\Phi}\text{-})\text{Cl}$	$\text{Pd}(\text{bipy}^{\Phi}\text{-H})\text{Cl}$
Pd-Cl	2.297	2.317
Pd-N1	1.977	1.960
Pd-N2	2.247	2.067
Pd C	1.986	2.067
N1-Pd-N2	77.9°	80.3°
Cl-Pd-N2	107.0°	99.7°

Tra gli angoli è molto stretto l'angolo N1-Pd-N2, 77.9°. La struttura mostra inoltre un interessante stacking π - π . La distanza tra i piani è circa 3.6 Å, mentre la distanza Pd-Pd è di circa 3.9 Å.

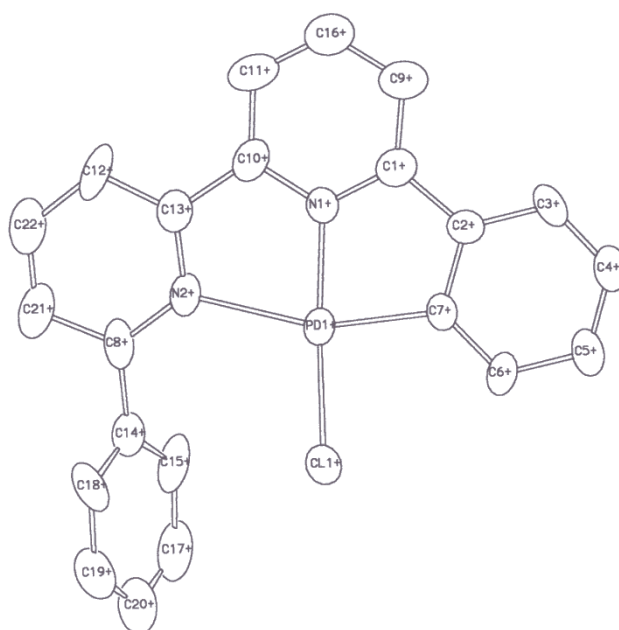


Figura 55

Le differenze strutturali rilevate nei due ciclometallati sono significative e possono portare a proprietà e reattività chimica diverse.

Lo studio della reattività è stato effettuato sul complesso di platino ed ha interessato in primo luogo la reazione di sostituzione del quarto legante, il cloruro. Con un sale di argento ad anione poco coordinante, AgBF_4 , in acetone, si ha astrazione dello ione cloruro e probabile formazione di una specie solvatata, che non è stata isolata. La successiva reazione con CO, effettuata a pressione atmosferica e temperatura ambiente, porta alla coordinazione del monossido di carbonio con formazione della specie cationica $[\text{Pt}(\text{N},\text{N},\text{C})(\text{CO})][\text{BF}_4]$, **35b**.

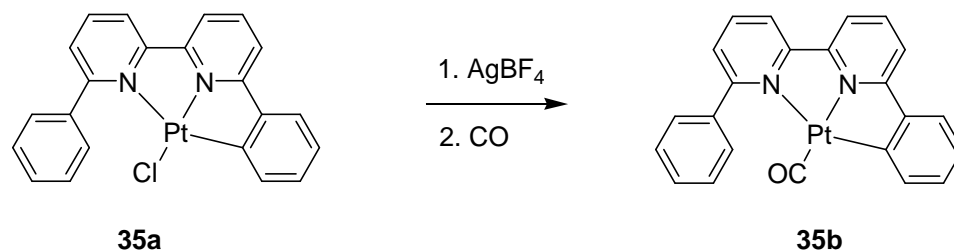


Figura 56

Il nuovo derivato è stato isolato allo stato solido e caratterizzato analiticamente e spettroscopicamente. In particolare, lo spettro IR, registrato in Nujol, mostra una banda intensa a 2108 cm^{-1} , indicativa di un carbonile terminale, confrontabile con gli

analoghi derivati $[\text{Pt}(\text{N},\text{N},\text{C})\text{CO}][\text{BF}_4]$ ottenuti con 6-benzil-2,2'-bipiridine ($\nu(\text{CO})$ 2111-2118 cm^{-1})⁴⁸.

Successivamente è stata effettuata la reazione del derivato $[\text{Pt}(\text{bipy}^{2\Phi}\text{-H})\text{Cl}]$ con NaBH_4 , in THF a temperatura ambiente, con l'intento di ottenere l'idruro terminale. Va rilevato che le specie idruriche di platino(II) con leganti azotati sono estremamente rare, essendo la chimica dei derivati idrurici di platino(II) dominata da leganti π -accettori, in particolare al fosforo. Ancora più rari sono i sistemi idrurici con leganti azotati ciclometallati.⁴⁹

Come già descritto, la stabilità dei derivati idrurici di platino(II) con leganti bipiridinici ciclometallati e sequenza di atomi donatori N,N,C dipende dalla presenza di particolari sostituenti.

Per quel che riguarda invece un legante più direttamente confrontabile, ossia la 6-fenil-2,2'-bipiridina, si ricorda che non è stato possibile isolare allo stato solido il complesso idrurico terminale $[\text{Pt}(\text{N},\text{N},\text{C})\text{H}]$, ma si è ottenuta una miscela di idruro terminale e di idruro a ponte, $[(\text{N},\text{N},\text{C})\text{Pt}(\mu\text{-H})\text{Pt}(\text{N},\text{N},\text{C})]^+$. Inoltre le due specie tendono a decomporsi con facilità. Nel caso della difenil dipiridina si è ottenuto, invece, un idruro terminale, stabile sia allo stato solido che in soluzione, e non si è osservata formazione di idruri a ponte.

Questa stabilità è evidentemente da imputare alla presenza, in prossimità dell'idruro, del sostituito fenilico che potrebbe conferire una maggiore inerzia cinetica al complesso.

Lo spettro ^1H NMR del complesso idrurico, **35c**, della 6,6'-difenil-2,2'-bipiridina mostra un segnale a -10.67 ppm, affiancato da satelliti. Il chemical shift è notevolmente schermato rispetto al segnale dell'analogo idruro terminale della 6-fenil-2,2'-bipiridina (-9.72 ppm): questo spostamento è facilmente spiegabile con l'effetto schermante del fenile in posizione adiacente. La costante di accoppiamento Pt-H (1504 Hz) è in linea con quelle trovate precedentemente sia con la 6-fenil-2,2'-bipiridina che con le 6-benzil-2,2'-bipiridine.

Con questo legante si è continuato anche lo studio della reattività del complesso $[\text{Pt}(\text{bipy}^{2\Phi}\text{-2H})(\text{DMSO})]$ in cui la $\text{bipy}^{2\Phi}$ si comporta da legante "pincer" dianionico tridentato C,N,C.

È stata innanzitutto indagata la reattività dell'azoto non coordinato nel complesso mononucleare. Si era visto in precedenza che l'azoto è in grado di coordinare un

secondo atomo di platino, anche se non si era stati in grado di isolare semplici addotti ma solo specie dinucleari ciclometallate. La reazione con HCl acquoso in acetone porta all'attacco dei legami Pt-C e alla formazione di due specie, che possono essere separate sulla base della loro diversa solubilità. I due complessi, sulla base dei dati spettroscopici e analitici, sono stati identificati come $[\text{Pt}(\text{N},\text{N},\text{C})\text{Cl}]$ e $[\text{Pt}(\text{N},\text{C})\text{Cl}(\text{DMSO})]$ (vedere figura 57). I due prodotti sono verosimilmente dovuti all'attacco di uno o dell'altro legame platino-carbonio. Nel primo caso la rottura del legame Pt-C(3) è seguita dalla rotazione dell'anello piridinico e coordinazione dell'atomo di azoto libero, mentre nel secondo caso l'attacco del legame Pt-C esterno viene seguita da coordinazione di uno ione cloruro. Questa seconda specie è piuttosto interessante poiché per la prima volta si è ottenuto un derivato rollover contenente un fenile in posizione adiacente all'atomo di azoto coordinato.

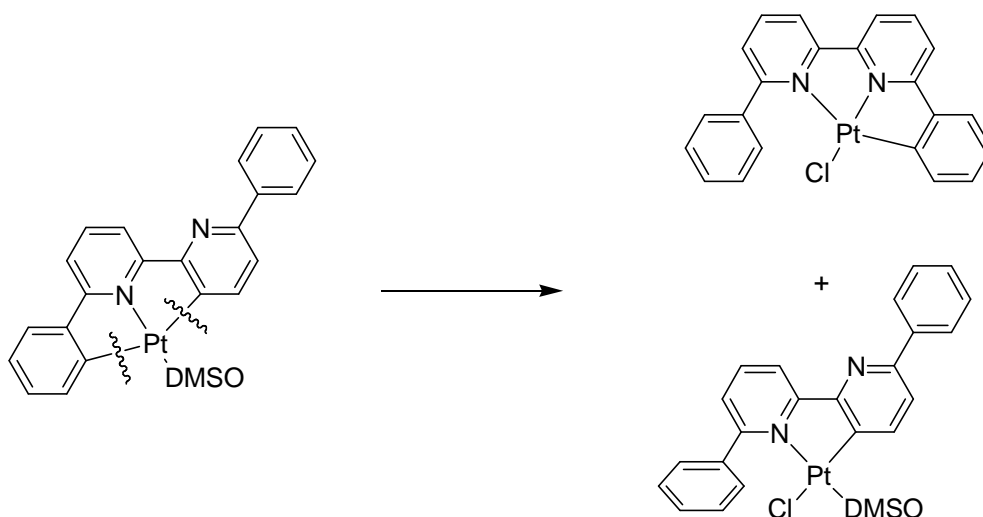


Figura 57

Come evidenziato in precedenza, i sistemi descritti in questo studio presentano, in molti casi, un sistema delocalizzato di elettroni π . Questo può portare ad un comportamento chimico da donatore π . Per verificare questo fatto è stata studiata la reattività del complesso $[\text{Pt}(\text{C},\text{N},\text{C})(\text{CO})]$ con un classico accettore, come lo iodio molecolare, I_2 . Dello iodio è nota da tempo la capacità di formare addotti⁵⁰ oltre che con donatori sigma anche con donatori π , quali possono essere i sistemi aromatici. Gli addotti dei sistemi aromatici policiclici (come può essere, in un certo senso il nostro caso) con iodio molecolare hanno infatti una certa stabilità. Non va inoltre dimenticata la possibilità di formare addotti σ con l'azoto piridinico non impegnato. La reazione con iodio è stata effettuata sul derivato carbonilico $[\text{Pt}(\text{C},\text{N},\text{C})(\text{CO})]$,

ossia su una molecola avente la parte centrale completamente planare, in modo da poter confrontare i risultati ottenuti con quelli forniti dall'analogo sistema dinucleare $[(OC)Pt(C,N,C^{\wedge}C,N,C)Pt(CO)]$.⁵¹

La reazione con iodio, condotta in rapporto Pt:I₂ 1:1, porta all'ottenimento di una specie i cui dati analitici indicano una formulazione $[Pt(N,N,C)(CO)(I_2)]$, **37**. In assenza di dati strutturali, si possono fare solo delle ipotesi sulla reale natura del derivato isolato. Lo spettro ¹H NMR mostra un solo set di segnali per la bipyridina, indicando la presenza di una sola specie in soluzione. Un'analisi dettagliata dello spettro, confrontato con quello del derivato di partenza, mostra che i segnali che hanno subito un deciso spostamento sono essenzialmente quelli dei protoni in posizione *orto* rispetto alla metallazione

Questo può far supporre che lo iodio possa aver interagito con il metallo o con la parte centrale del sistema delocalizzato π , ma sempre in prossimità del metallo

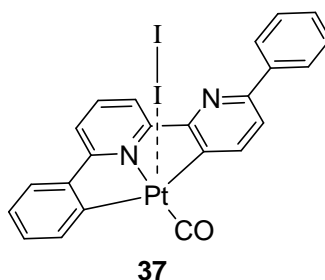


Figura 58

Questi dati sono in accordo con quelli ottenuti con il derivato dinucleare, per il quale i dati sperimentali indicavano la formazione di una specie con due molecole di iodio. Lo spettro IR (Nujol) mostra inoltre una sola banda, a 2123 cm^{-1} , un valore compatibile con un derivato di platino(II). La possibilità che lo iodio agisca non da accettore, ma da ossidante del platino con formazione di una specie dinucleare di platino(IV) sembra del tutto improbabile.

4) Rollover di palladio, inserzione del CO nel Pd-C(3)

Il comportamento rollover dei leganti bipyridinici non è esclusivo del platino. Il primo caso di coordinazione N',C(3) è stato osservato per l'Ir(III), $[[\text{Ir}(2,2'\text{-bipiridil-C,N'})(2,2'\text{-bipiridina-N,N'})_2]]^{++}$; ⁵² la natura di questo primo derivato è stata accertata solo dopo un lungo e controverso dibattito. Di recente questo particolare comportamento è stato osservato anche nel caso del palladio, ⁵³ rivelandosi specifico per determinate bipyridine 6-sostituite. La reazione del $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ con la bipyridina 6-sostituita (bipy^{R}), porta ad un grezzo di reazione composto da una miscela di metallato rollover N'^C(3) e ciclometallato N^N^C (classico), solo nel caso di $\text{R}=\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ e $\text{R}=\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Tale grezzo, trattato con LiCl, porta alla sostituzione degli acetati a ponte con i rispettivi cloruri. I due prodotti hanno diversa solubilità e sono facilmente separabili per cristallizzazione.

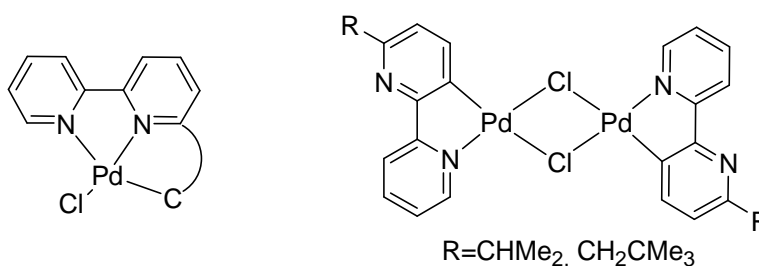


Figura 59

Il derivato *rollover* con sostituito isopropilico è stato caratterizzato allo stato solido grazie alla risoluzione della struttura a raggi X. ²⁶ Il ponte cloruro del dimero può essere facilmente aperto da leganti neutri, portando alla sintesi dei corrispondenti complessi mononucleari $[\text{Pd}(\text{bipy}^{\text{R-H}})\text{Cl}(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{CO}, \text{piridina}$). La reazione con il monossido di carbonio è leggermente più delicata delle altre: l'apertura del ponte è ottenibile in condizioni blande, purtroppo, però, la specie mononucleare è difficilmente isolabile, in quanto l'evaporazione del solvente in vuoto sposta l'equilibrio verso il dimero con leggera decomposizione del composto.

Sistemi ciclometallati NC di palladio, con cloruri a ponte, sono molto comuni. ⁵⁴ Già in passato si è visto che dimeri di questo genere tendono facilmente a subire l'inserzione del CO nel legame palladio-carbonio. Questa reazione di inserzione, può evolvere in altri prodotti, a seconda del solvente: operando in alcol, infatti, si può ottenere l'attacco nucleofilo del solvente sull'acile formato. La reazione tende poi ad eliminare metallo, con liberazione del corrispondente estere.

Tale schema di reazione può, analogamente, essere applicato al nostro caso. Operando in EtOH ad alte pressioni si ottiene la funzionalizzazione della biperidina. Per semplice idrolisi del gruppo estereo, si ottiene l'acido, il 2-(piridil-2-il)-6-R-acido nicotinico, (R= neopentil-2,2'-biperidina, isopropil-2,2'-biperidina). E' da rilevare che tali prodotti potrebbero avere applicazioni in campo biologico.

Risultati:

Il dimero di palladio è stato sintetizzato come descritto in letteratura. Si è già detto che la reazione per formare ciclometallati roll-over, N',C(3) con Pd, è specifica della 6 neopentil- e 6 isopropil 2,2'-biperidina. Con altri leganti, nelle medesime condizioni, si isola o il ciclometallato N,N,C, come ad esempio nella 6 tert-butil-2,2'-biperidina oppure, il solo addotto N,N come, ad esempio, nella 6-metil-2,2'-biperidina.

La reazione di "carbonilazione" è nota da tempo,⁵⁵ Nel nostro caso però, siamo in una situazione particolare dovuta al non comune derivato di partenza. Inoltre, il prodotto di carbonilazione è un estere dell'acido nicotinico, notoriamente attivo in diversi sistemi biologici.⁵⁶ (ref.)

La reazione è delicata e dipende dalle condizioni: lavorando in autoclave ad alte pressioni di CO, si recupera il solo legante. Aumentando la temperatura, sempre in etanolo, si recupera invece il prodotto generato dall'attacco nucleofilo del solvente sull'acile formato per inserzione del CO nel legame Pd-C(sp²).

Il cammino di reazione è dipendente da diversi fattori e la decomposizione semplice del complesso compete con la formazione dell'estere. La conversione può, comunque, essere favorita sino 100%, utilizzando solventi e prodotti di partenza estremamente puri.

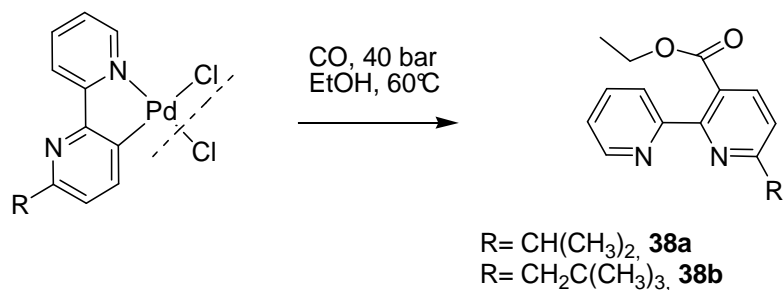


Figura 60

Lo spettro ¹H NMR dell'estere è molto simile per entrambi i leganti. Il sistema AB dei protoni 4 e 5, è indicativo della funzionalizzazione della posizione 3, così come il

sistema tripletto-quartetto relativo al CH_2CH_3 dell'estere formato. Per confronto con lo spettro del legante di partenza, si riscontrano degli spostamenti dei picchi, giustificabili con l'effetto di cono, tipico del gruppo estereo. Gli spettri IR confermano la presenza di un gruppo carbossilico, infatti mostrano un picco coincidente, per entrambi i leganti, a 1725 cm^{-1} . Nel caso dell'estere della neopentil bipyridina, si è registrato lo spettro di massa del campione. L'esperimento ha mostrato un picco relativo alla massa della struttura proposta, protonata, ottenendo un'ulteriore caratterizzazione del prodotto.

L'idrolisi dell'estere porta alla formazione di derivati dell'acido nicotinico

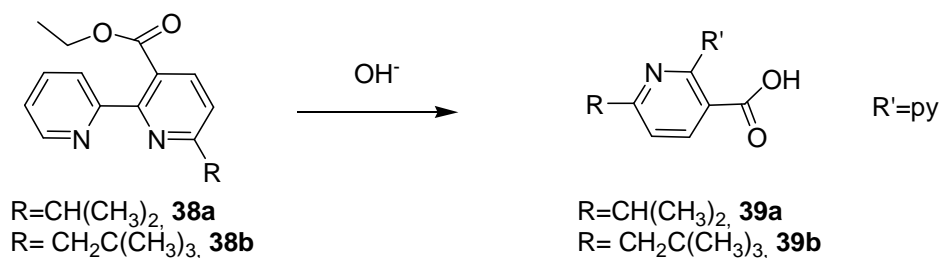


Figura 61

L'acido, che si isola come solido incolore, è stato caratterizzato per via spettroscopica ed in stato solido. Gli spettri ^1H NMR mostrano ancora il tipico sistema AB, con due doppietti netti. Purtroppo non si riesce a vedere il protone acido. Probabilmente vi è uno scambio veloce sulla scala di tempo NMR con l'acqua del CDCl_3 , che impedisce l'acquisizione da parte dello strumento del suddetto picco. Lo spettro del carbonio del prodotto derivante dalla 6-neopentil 2,2'-bipy conferma la formulazione proposta. Anche gli spettri IR sono in linea con la formulazione proposta mostrando degli stiramenti a 1716 cm^{-1} attribuibili al carbonile carbossilico.

5) Sistemi carbenici ciclometallati

La scoperta da parte di Wanzilk e Schönherr, di complessi di metalli di transizione, contenenti carbeni eterociclici azotati (NHC) nel 1968,⁵⁷ insieme con l'isolamento del primo carbene libero stabile, nel 1991, apre la strada per i leganti carbenici NHC nella chimica organometallica e di coordinazione.

Negli ultimi anni, l'interesse verso carbeni NHC, quindi stabilizzati da leganti azotati è passato da semplice curiosità accademica, ad una ricerca più dettagliata e approfondita. In tempi recenti la ricerca di specie carbeniche NHC si è focalizzata in modo particolare, nel campo dei materiali innovativi. Esistono infatti numerosi esempi dove tali composti hanno particolari applicazioni come led o dispositivi elettronici.⁵⁸

Questa classe di composti trova applicazioni anche nella catalisi omogenea: molti sistemi carbenici sono ora considerati una valida alternativa a molte classiche fosfine in diversi cicli catalitici.⁵⁹ Inoltre sono stati scoperti nuovi sistemi catalitici,⁶⁰ e in molti casi il sistema metallo-NHC mostra una grande efficienza, spesso superiore alle analoghe trasformazioni con catalizzatori al fosforo. Nello specifico si sono ottenuti molti miglioramenti nelle reazioni di cross coupling e di metatesi olefinica.⁶¹ Le alte performance dei complessi NHC sono state in generale attribuite al forte legame tra metallo e carbene. Dal punto di vista elettronico, il carbene è considerato un miglior σ donatore ed un peggior π accettore rispetto al fosforo.⁶²

Al giorno d'oggi sono noti molti sistemi catalitici di NHC-palladio⁶³ e, sempre meno timidamente, si stanno studiando sistemi contenenti complessi di platino con leganti NHC.⁶⁴

Sono noti diversi metodi di sintesi di questi sistemi, probabilmente però, il più versatile per la formazione di legami carbene-metallo di transizione è quello che prevede il passaggio per un derivato di argento. Quest'ultimo derivato poi viene utilizzato come precursore di transmetallazione con altri metalli.⁶⁵

Di recente un articolo in letteratura ha descritto la sintesi, la caratterizzazione ed alcuni aspetti dinamici di carbeni NHC di platino(II).⁶⁶

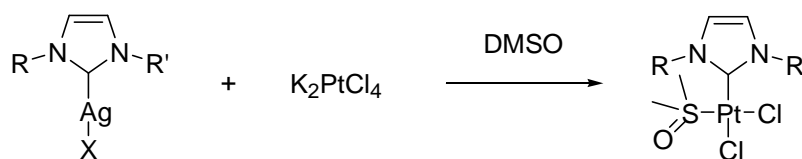


Figura 62

In tutti i casi è stato sintetizzato ed isolato per primo il derivato di argento. Tale prodotto è stato poi utilizzato come substrato per la reazione di transmetallazione con il sale inorganico $K_2[PtCl_4]$. Nei derivati ottenuti, la rotazione sul legame Pt-C è parzialmente impedita, questo implica che i metili del DMSO risultino diastereotopici nella scala di tempo NMR. Tramite esperimenti a temperatura variabile e conti teorici si è stabilita la barriera di energia rotazionale. In tutti i casi non si è mai vista l'attivazione del legame C-H del sostituito sull'azoto imidazolico: anche salendo con la temperatura questi derivati si sono mostrati stabili in quella configurazione.

Partendo da queste premesse abbiamo pensato di estendere questo studio utilizzando derivati elettron ricchi di platino come il $[Pt(Me)_2(DMSO)_2]$. Operando in condizioni simili a quelle precedentemente descritte si sono isolati dei nuovi addotti NHC-Pt. Per trattamento termico di tali addotti è stato possibile isolare alcuni derivati carbenici ciclometallati. E' da sottolineare che i sistemi carbenici di platino(II) ciclometallati sono molto rari. Questa reazione è specifica per sostituenti sull'azoto imidazolico di tipo fenilico, infatti non si è ottenuta attivazione del legame C-H con sostituenti benzilici.

Risultati:

Come descritto precedentemente, i prodotti derivanti dalla reazione di derivati imidazolici di argento con il $[PtCl_4]^-$, porta a dei prodotti particolarmente stabili. Non si è mai riscontrata alcuna tendenza alla metallazione in nessun solvente. Si è già detto che in generale la tendenza all'attivazione intramolecolare di legami C-H nel caso di derivati di platino(II) è: " $Pt(Me)_2$ " > " $Pt(Ph)_2$ " > " $PtMeCl$ " > " $Pt(Cl)_2$ ". Nell'ottica di ottenere specie ciclometallate si è quindi pensato di tentare la reazione di transmetallazione, con il precursore $[Pt(Me)_2(DMSO)_2]$ in luogo del derivato inorganico $K_2[PtCl_4]$. La reazione è stata condotta su tre leganti: lo ioduro di N-metil,N-*p*-fluorofenil imidazolio, L1, il cloruro di N,N-di-*p*-fluorofenil imidazolo, L2, e lo ioduro di N-metil,N-*p*-fluorobenzil imidazolo, L3.

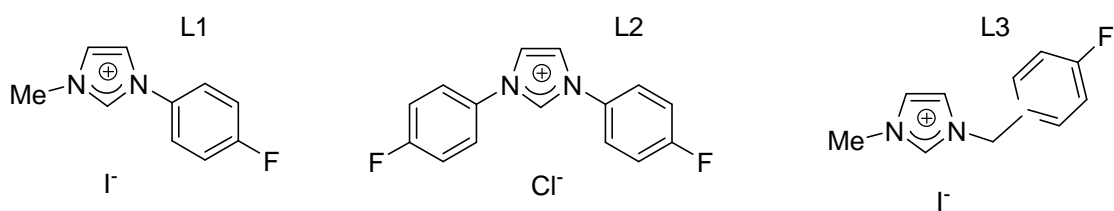


Figura 63

La reazione dipende dal solvente: si è visto infatti che in acetone si ottiene una miscela di prodotti mentre operando in CH_2Cl_2 si isola l'addotto.

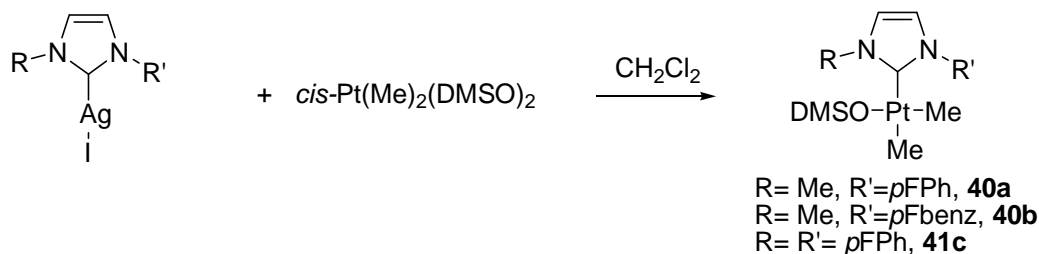


Figura 64

La configurazione più stabile prevede i due metili in *cis*, questo implica un CH_3 *trans* al carbene.

I nuovi prodotti sono stati caratterizzati analiticamente, tramite microanalisi, e in soluzione, con spettroscopia NMR. I valori di analisi elementare, in tutti i casi, mostrano un rapporto C,H,N in linea con la formulazione proposta.

Gli spettri ^1H NMR mostrano due distinti segnali nella zona alifatica attribuibili ai metili sul platino. Le costanti di accoppiamento sono vistosamente diverse: una particolarmente piccola, ($J_{\text{Pt-H}}$ ca. 60Hz) in accordo con il metile *trans* al carbonio carbenico, la seconda, relativa al segnale a campi più alti, in accordo con la coordinazione *trans* al dimetilsolfossido, ($J_{\text{Pt-H}}$ ca. 80Hz). Nel caso del legante L3 la geometria del complesso è stata confermata con esperimenti NOE difference: gli spettri mostrano dei forti contatti nello spazio tra il DMSO coordinato e il Me legato all'azoto imidazolico.

Come osservato precedentemente, negli analoghi complessi contenenti i cloruri in luogo dei metili, il segnale del DMSO presenta due picchi con un rapporto d'integrazione 1:1. Questa osservazione conferma che la rotazione sul legame sigma Pt-C carbenico è parzialmente impedita confermando la natura diastereotopica dei metili sul DMSO (nel caso del legante L2 la situazione di simmetria annulla l'effetto della rotazione impedita e lo spettro mostra un solo segnale per il DMSO). In tutti i casi gli spettri ^1H NMR mostrano un rapporto d'integrazione, dei picchi aromatici/alifatici, in linea con la configurazione proposta.

Per gli addotti ottenuti con i leganti L1 e L3 sono stati registrati gli spettri eterocorrelati platino idrogeno (HMCQ), ($\delta\text{L1} = -3915$ ppm, $\delta\text{L3} = -3941$ ppm) in

entrambi i casi lo spettro mostra, come atteso, una forte correlazione con il DMSO e il Me.

Si è poi proceduto al trattamento termico dei prodotti isolati, con l'intento di ottenere l'attivazione intramolecolare di legami C-H. Il riscaldamento degli addotti ottenuti nel caso dei leganti L1 e L2, $[\text{Pt}(\text{L1})(\text{DMSO})(\text{Me})_2]$ e $[\text{Pt}(\text{L2})(\text{DMSO})(\text{Me})_2]$ è fortemente dipendente dal solvente in cui si opera. In diclorometano la reazione porta a parziale decomposizione, tuttavia lo spettro del fluoro registrato sul grezzo di reazione mostra qualche parvenza alla metallazione: tra i vari picchi della miscela se ne notano alcuni accoppiati al platino, chiaro segno di orto-metallazione.

Operando in acetone la situazione migliora: seguendo la reazione in tubino NMR, sullo spettro del fluoro, si ha una situazione iniziale in cui sono presenti solamente due prodotti, di cui uno metallato. Un'analisi dello spettro mostra chiaramente il picco del prodotto di partenza ed il picco relativo ad un secondo prodotto, con satelliti dovute all'accoppiamento con il platino. Nello spettro dell'idrogeno non si vede alcun segno relativo al metano che si genera in seguito all'attivazione del legame C-H, ciononostante si scorge un nuovo set di segnali relativo al prodotto ciclometallato. Purtroppo la reazione, dopo qualche ora a 50°C comincia a mostrare segni di decomposizione e non si riesce ad isolare il prodotto desiderato.

Finalmente, operando in benzene, si ottiene dopo 2h a 50°C una soluzione gialla (la soluzione dell'addotto è incolore) che mostra uno spettro ^1H NMR in accordo con un carbene ciclometallato.

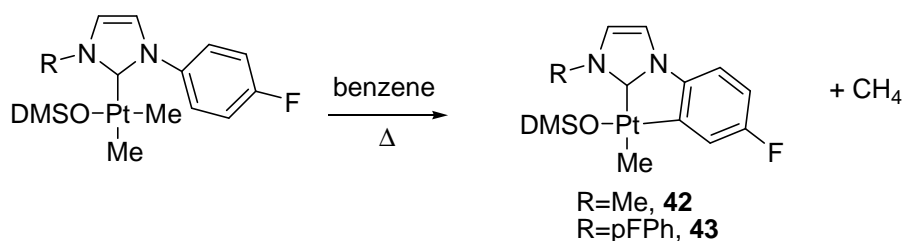


Figura 65

L'analisi elementare dei prodotti ottenuti è in accordo con la formulazione proposta, lo spettro ^1H NMR mostra, in entrambi i casi, una situazione statica: i vecchi protoni diastereotopici che mostravano due segnali si semplificano in un singoletto accompagnato da satelliti. La costante di accoppiamento del DMSO è piuttosto piccola, in linea con la coordinazione *trans* al carbonio. La metallazione è inoltre

confermata inequivocabilmente dallo spettro del fluoro: l'esperimento mostra un unico singoletto accoppiato con il platino. La costante di accoppiamento è dell'ordine di grandezza di quella osservata in altri sistemi contenenti un ciclometallato a cinque termini, $J(L1)_{Pt-F} = 55.7 \text{ Hz}$, $J(L2)_{Pt-F} = 55.0 \text{ Hz}$.⁶⁷ L'avvenuta metallazione è stata dimostrata in ultimo registrando gli spettri del platino in reverse con l'idrogeno (HMCQ), ($\delta L1 = -4211 \text{ ppm}$, $\delta L2 = -4152 \text{ ppm}$). Tali spettri mostrano delle forti correlazioni nella zona aromatica sia con il picco H imidazolico (dalla parte del ciclometallato) sia con il protone in orto alla metallazione. Un esperimento NOE difference mostra un contatto nello spazio tra il metile ed il protone in orto alla metallazione confermando la geometria del complesso, (figura 66)

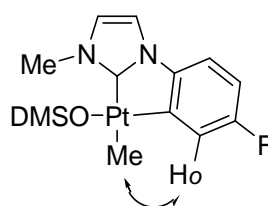


Figura 66

Anche in questo caso il metile *trans* al carbene mostra una costante di accoppiamento con il platino particolarmente piccola, in linea con la geometria proposta.

Purtroppo i derivati ciclometallati **42**, **43**, sono particolarmente instabili: la permanenza in soluzione porta, facilmente, a spontanea decomposizione. Questa caratteristica limita i tentativi di ottenimento di cristalli adatti per la risoluzione della struttura ai raggi X.

L'analogo trattamento termico, in analoghe condizioni, dell'addotto benzilico, **40b**, mostra un'alta stabilità del complesso: non si ha reazione e si recupera il solo prodotto di partenza. Aumentando la temperatura (benzene ad 80°C) le cose migliorano: dopo due ore lo spettro del fluoro mostra due segnali in rapporto ca. 3:1, il primo relativo al prodotto di partenza ed il secondo, in minor quantità, accoppiato con il Pt ($\delta = -117.7 \text{ ppm}$, $J_{Pt-F} = 46.7 \text{ Hz}$). Anche lo spettro ^1H NMR mostra un nuovo set di segnali, indicativo della nuova specie contenente un solo metile sul platino ($J_{Pt-H} = 60 \text{ Hz}$). I nuovi dati sono in accordo con la parziale formazione della specie ciclometallata. Purtroppo continuando il riscaldamento si evidenzia la formazione di diverse specie e si ottiene una miscela di composti non separabile.

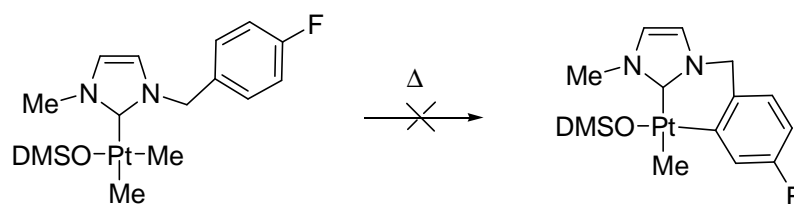


Figura 67

Questa è un a conferma, come già noto, che i cicli a cinque termini hanno maggiore tendenza alla metallazione rispetto agli analoghi cicli a 6 termini.

In ultimo si è tentata la reazione diretta del sale di imidazolo con il derivato di platino. È noto, in letteratura, che la formazione dell’NHC-platino(II) avviene per reazione con un sale d’imidazolio solo se in presenza di una base.^{68,66} Al contrario la medesima reazione con sali di palladio(II) avviene anche senza l’aiuto di basi.⁶⁹

Nel caso della reazione diretta del $K_2[PtCl_4]$ con un cloruro di imidazolo si ha scambio dell’anione con eliminazione di KCl.⁶⁶

La reazione diretta dello ioduro di imidazolio (L1) con il derivato $[PtMe_2DMSO_2]$ condotta in tubino, in acetone deuterato, porta dopo una notte a 50°C ad un prodotto avente un solo metile, ($J_{Pt-H} = 83\text{Hz}$). I segnali del DMSO continuano a rimanere diastereotopici con una costante di accoppiamento piuttosto piccola ($J_{Pt-H} = 16.3\text{ Hz}$). Lo spettro del fluoro presenta un singoletto non accoppiato con il platino $\delta = -115.3\text{ ppm}$ (il prodotto di partenza risuonava a $\delta = -112.5\text{ ppm}$). I dati preliminari sono in linea con la formazione dell’addotto:

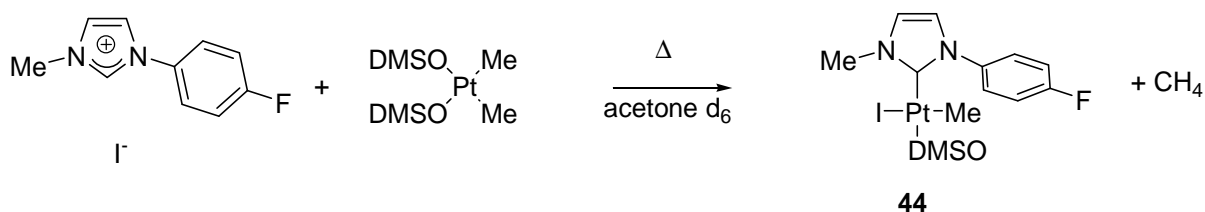


Figura 68

La geometria del complesso è stata confermata da un esperimento NOE difference che accerta la posizione del DMSO *trans* al carbene. Un probabile meccanismo potrebbe prevedere una reazione tipo acido-base tra il sale d’imidazolio ed il platino, eliminazione di metano e successiva coordinazione dello ioduro.

Parte Sperimentale:

Considerazioni generali:

Tutte le reazioni per la sintesi dei nuovi composti sono state eseguite sotto argon, utilizzando apparecchiature Schlenk. I reagenti sono stati acquistati dalla Aldrich Chemical e Co. ed utilizzati come ricevuti. Il $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ è stato acquistato da Enghelard. I composti *cis*- $[\text{Pt}(\text{Me})_2(\text{DMSO})_2]$ e *trans*- $[\text{Pt}(\text{Me})(\text{Cl})(\text{DMSO})_2]$, sono stati preparati secondo le procedure riportate in letteratura.⁷⁰ I derivati $[\text{Pt}(\text{bipy}^{\text{R}}\text{-H})\text{DMSOMe}]$ e $[\text{Pt}(\text{bipy}^{\text{R}}\text{-H})\text{DMSOCl}]$, (bipy^{R} = 6-tertbutil-2,2'-bipiridina e 6-fenil-2,2'-bipiridina) sono stati preparati come in letteratura.²² I solventi sono stati distillati e purificati prima dell'uso secondo procedure standard.⁷¹

Le analisi elementari (C, H, N) sono state effettuate con un analizzatore Perkin Elmer 240 B dal Sig. A. Canu (Univ. degli studi di Sassari), o dal Warwick Analytical Service (Università di Wawrick, Regno Unito). Gli spettri IR sono stati registrati nella regione $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ con uno spettrofotometro FT-IR Jasco 480P, i campioni sono stati preparati come emulsioni in Nujol, con finestre di NaCl o d'altra parte in soluzione sempre in finestre in NaCl, cave. Gli spettri ^1H , ^{13}C e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR sono stati registrati a temperatura ambiente con: spettrometro Varian VXR 300 operando a 300.0 e 121.4 MHz rispettivamente, spettrometri Bruker Avance operanti a 400 o 500 MHz. I chemical shift, espressi in ppm, sono positivi a campi bassi relativamente al riferimento TMS per ^1H e ^{13}C , e H_3PO_4 per ^{31}P . Gli spettri ^1H NOE 1d sono stati eseguiti con sequenze di impulsi standard. Gli spettri 2D ^1H - ^1H COSY sono stati registrati a temperatura ambiente con una sequenza standard di impulsi a 90° , 128 incrementi di 8 accumuli ciascuno, 512 punti e zero filling. Gli spettri eterocorrelati, ^1H - ^{19}F e ^1H - ^{195}Pt sono stati registrati usando una sequenza di impulsi HMBC. I chemical shift del ^{19}F sono riferiti al CFCl_3 mentre gli spostamenti chimici del ^{195}Pt sono stati ottenuti con spettri 2D HETCOR riferiti al Na_2PtCl_6 .

I punti di fusione sono stati misurati in capillare con un apparecchio Büchi mod.530. Le strutture ai raggi X sono state determinate con un diffrattometro Enraf-Nonius CAD-4 a temperatura ambiente usando una radiazione $\text{Mo-K}\alpha$ ($\alpha=0.71073\text{\AA}$) con un monocromatore di grafite nel fascio incidente. I solventi sono stati anidrificati e distillati secondo le usuali procedure di laboratorio.

Gli spettri di massa ESI sono stati registrati su uno strumento nanoESI-Q-TOF quadripolo al tempo di volo, equipaggiato con un sorgente di ioni, nanoelettrospray, calibrata al metodo positivo

Le simulazioni degli spettri NMR sono state eseguite utilizzando il programma gNMR⁷²

Abbreviazioni:

bipy: 2,2'-bipiridina

bipy^{Me2}: 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina

bipy^φ: 6-fenil-2,2'-bipiridina

bipy^{2φ}: 6,6'-difenil-2,2'-bipiridina

bipy^t: 6-tetrbutil-2,2'-bipiridina

bipy^{bnez}: 6-benzil-2,2'-bipiridina

bipy^{Mebenz}: 6-(1-metilbenzil)-2,2'-bipiridina

bipy^{Etilbenz}: 6-(1-etilbenzil)-2,2'-bipiridina

bipy^{Me2benz}: 6-(1,1'-dimetilbenzil)-2,2'-bipiridina

L1: ioduro di N-metil,N-*p*-fluorofenil imidazolio

L2: cloruro di N,N-di-*p*-fluorofenil imidazolio

L3: ioduro di N-metil,N-*p*-fluorobenzil imidazolio. 3,5-Me₂py: 3,5-Me₂-piridina

Derivati ciclometallati “rollover”:**Sintesi di [Pt(bipy-H)(DMSO)(Me)] 1a**

Ad una soluzione di 2,2'-bipiridina (430 mg, 2.75 mmol) in toluene (50 mL) vengono aggiunti 350 mg di *cis*-[Pt(Me)₂(DMSO)₂] (0.918 mmol). La soluzione viene mantenuta sotto agitazione, sotto azoto a 110°C. Durante il riscaldamento il colore della soluzione cambia da rosso a giallo. Dopo tre ore la miscela viene raffreddata a temperatura ambiente, concentrata a piccolo volume e trattata con n-esano a formare un precipitato. Il solido viene quindi filtrato, lavato con n-esano e essiccato sotto vuoto a dare il campione analitico come solido giallo, in resa quantitativa. Mp=95°C. Anal. Calc. per C₁₃H₁₆N₂OPtS: C, 35.21%, H, 3.64%, N, 6.32 %. Trovato: C, 35.49%, H, 3.20%, N, 6.42%. ¹H NMR (CDCl₃): δ 9.71 (dd, 1H, J_{H-H} = 6.3 Hz, J_{Pt-H} = 14 Hz, H6'), 8.36 (dd, 1H, J_{H-H} = 4.2 Hz, J_{H-H} = 1.2 Hz, H6), 8.29 (d, 1H, J_{H-H} = 8.1 Hz, H3'), 8.01 (dd, 1H, J_{Pt-H} = 56.0 Hz, J_{H-H} = 1.5 Hz, J_{H-H} = 7.8 Hz, H4), 7.95 (td, 1H, J_{H-H} = 7.5 Hz, H4'), 7.36 (m, 1H, J_{H-H} = 3.9 Hz, J_{H-H} = 1.5 Hz, H5'), 7.17 (dd, 1H, J_{H-H} = 4.5 Hz, J_{H-H} = 7.8 Hz, H5), 3.25 (s, 6H, J_{Pt-H} = 18.3 Hz, Me(DMSO)), 0.70 (s, 3H, J_{Pt-H} = 82 Hz, Me-Pt). ¹³C NMR (CDCl₃): δ 13.4 (CH₃-Pt, J_{Pt-C} = 760 Hz); 43.7 (DMSO, J_{Pt-C} = 42 Hz); 121.17 (CH); 123.87 (CH); 124.50 (CH); 138.51 (CH); 140.26 (CH); 145.10 (CH); 145.76 (CH); 150.33 (CH); 162.50 (Cq, J_{Pt-C} = 55 Hz); 164.80 (CHq, J_{Pt-C} = 24 Hz).

Sintesi di [Pt(bipy-H)(PPh₃)(Me)], 1b

Ad una soluzione di **1a** (50.6 mg, 0.12 mmol) in CH₂Cl₂ (15 mL) si aggiungono 31.6 mg di PPh₃ (0.12 mol): La soluzione viene poi mantenuta sotto agitazione e sotto atmosfera di Azoto. Dopo 2h la soluzione viene concentrata a piccolo volume e per aggiunta di n-esano si ha la formazione di un precipitato. Il solido così formato viene poi filtrato, lavato con n-esano ed essiccato sotto vuoto per dare il campione analitico come solido giallo. Resa 67%. Mp 215°C. Anal. Calc. per C₂₉H₂₅N₂PPt½H₂O: C, 54.72%, H, 4.12%, N, 4.40%. trovato: C, 54.67%, H, 3.79%, N, 4.51%. ¹H NMR CDCl₃: δ 8.40 (m, 1H, H₆); 8.31 (dd, 1H, J_{H-H} = 9.0 Hz, J_{H-H} = 1.5 Hz H_{3'}); 8.24 (ddd, 1H, J_{H-H} = 1.8 Hz, J_{H-H} = 5.4 Hz, J_{H-H} = 7.5 Hz, J_{Pt-H} = 48 Hz, H₄); 7.79-7.72 (m, 7H, H_{4'}+H_{oPPh3}), 7.46-7.35 (m, 10H, H_{6'}+H_{(m+p)PPh3}), 7.22 (ddd, 1H, J_{H-H} = 1.7 Hz, J_{H-H} = 4.5 Hz, J_{H-H} = 6.3 Hz, H₅), 6.67 (td, 1H, J_{H-H} = 1.5 Hz, J_{H-H} = 5.7 Hz, H_{5'}); 0.74 (d,

3H, $J_{P-H}=7.7$ Hz, $J_{Pt-H}=83$ Hz, Me-Pt). ^{31}P NMR $CDCl_3$: 33.59 (s, $J_{Pt-P}=2229$ Hz, PPh_3).

Sintesi di $[Pt(bipy-H)(CO)(Me)]$, **1c**

In una soluzione di **1a** (50.0 mg, 0.113 mmol) in 15 mL di CH_2Cl_2 , viene fatto gorgliare CO a temperatura e pressione atmosferica.

Dopo 3h la soluzione viene concentrata a piccolo volume sotto vuoto vacuo e per aggiunta di n-esano si ha la formazione di un precipitato. Il solido così formato viene quindi filtrato, lavato con n-esano ed essiccato sotto vuoto per dare il campione analitico come solido scuro, resa 41%. Mp (dec) 137 °C; anal calc. For $C_{12}H_{10}N_2Pt$: C 36.65%, H, 2.56%, N, 7.12%, trovato: C 35.70%, H, 2.28%, N, 6.80%, 1H NMR $CDCl_3$: δ 8.65 (dd, 1H, $J_{H-H}=5.1$ Hz $J_{Pt-H}=19.8$ Hz, H_6'), 8.40 (dd, 1H, $J_{H-H}=1.5$ Hz, $J_{H-H}=4.5$ Hz H_6), 8.33 (d, 1H, $J_{H-H}=8.1$ Hz, H_3'), 8.06 (dd, 1H, $J_{Pt-H}=46$ Hz, $J_{H-H}=1.6$ Hz, $J_{H-H}=7.8$ Hz, H_4), 8.03 (td, 1H, $J_{H-H}=7.6$ Hz, $J_{H-H}=1.6$ Hz, $J_{Pt-H}=17.4$ Hz, H_4'), 7.35 (ddd, 1H, $J_{H-H}=1.5$ Hz, $J_{H-H}=5.5$ Hz, $J_{H-H}=7.4$ Hz, H_5'), 7.24 (dd, 1H, $J_{Pt-H}=17.4$ Hz, $J_{H-H}=4.7$ Hz, $J_{H-H}=7.6$ Hz, H_5), 1.19 (s, 3H, $J_{Pt-H}=85.7$ Hz, CH_3 -Pt). FT-IR Nujol cm^{-1} , 2044 cm^{-1} , s.

Sintesi di $[Pt(bipy-H)(3,5-Me_2-piridina)(Me)]$, **1d**

Ad una soluzione di **1a** (50 mg, 0.113 mol) in acetone (15 mL) vengono aggiunti 0.06 mL di 3,5- Me_2 -py (0.56 mmol, $d=0.939$ g/mL, ca. 5 volte in eccesso). La soluzione viene quindi scaldata a riflusso e mantenuta sotto agitazione e atmosfera di azoto. Dopo 2h il solvente viene concentrato a piccolo volume e la soluzione è trattata con n-esano per formare un precipitato. Il solido così ottenuto viene filtrato, lavato con n-esano ed essiccato sotto vuoto a dare il campione analitico come solido giallo. Resa 66%. Mp (dec). 215°C. Anal. Calc. For $C_{18}H_{19}N_3Pt$: C, 45.76%, H, 4.05%, N, 8.89%. trovato: C, 45.26%, H, 3.02%, N, 8.89%. 1H NMR ($CDCl_3$): δ 8.51 (s, 1H, $J_{Pt-H}=23.1$ Hz, $H_{oLutidina}$); 8.29-8.24 (m, 2H, H_6+H_3'); 8.10 (dd, 1H, $J_{H-H}=1.5$ Hz, $J_{H-H}=7.8$ Hz, $J_{Pt-H}=60.4$ Hz, H_4); 7.88 (td, 1H, $J_{H-H}=7.1$ Hz broad H_4), 7.76 (d, 1H, $J_{H-H}=5.7$ Hz, $J_{Pt-H}=ca. 20$ Hz, H_6'), 7.50 (s, 1H, $H_{pLutidina}$), 7.14 (t, 1H, $J_{H-H}=5.6$ Hz, H_5'), 7.07 (dd, 1H, $J_{H-H}=4.6$ Hz, $J_{H-H}=7.6$ Hz, H_5), 2.39 (s, 6H, CH_3 3,5-lutidina), 0.94 (s, 3H, $J_{Pt-H}=84.2$ Hz, CH_3 -Pt).

Sintesi di [Pt₂(bipy-2H)(DMSO)₂(Me)₂] 2a

Ad una soluzione di 2,2'-bipiridina (61.5 mg, 0.394 mmol) in toluene (25 mL) vengono aggiunti 300 mg di *cis*-[Pt(Me)₂(DMSO)₂] (0.787 mmol). La soluzione viene mantenuta sotto agitazione, sotto atmosfera di argon e a 110°C per 5h. Durante il riscaldamento il colore della soluzione passa da rosso a giallo. Trascorso il tempo di reazione la miscela viene raffreddata a temperatura ambiente, concentrata a piccolo volume e trattata con dietil etere a formare un precipitato. Il solido viene quindi filtrato, lavato con etere ed essiccato sotto vuoto a dare il campione analitico come solido giallo, resa quantitativa. Mp>260°C Anal. Calc. per C₁₈H₂₄N₂O₂Pt₂S₂: C, 26.30%, H, 3.31%, N, 3.84 %. trovato: C, 26.65%, H, 2.33%, N, 3.84%, ¹H NMR CDCl₃: δ 9.14 (dd, 2H, H6/H6', ³J_{H-H} = 5.4 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.3 Hz), 8.05 (dd, 2H, H4/H4', ³J_{H-H} = 7.8 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.3 Hz, ³J_{Pt-H} = 51.3 Hz), 7.14 (dd, 2H, H5/H5', ³J_{H-H} = 5.4, 7.8 Hz), 3.23 (s, 6H, CH₃ (DMSO), ³J_{Pt-H} = 18.7 Hz), 0.67 (s, 3H, CH₃-Pt, ²J_{Pt-H} = 80.8 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃): δ 15.2 (CH₃-Pt, J_{Pt-C}=740.2 Hz); 43.83 (DMSO, J_{Pt-C}=45.7 Hz); 123.75 (CH, J_{Pt-C}= 61.9 Hz); 141.9 (CH, J=87.5 Hz); 141.6 (Cq); 145.9 (CH); 173.2 (Cq).

Sintesi di [Pt₂(bipy-2H)(PPh₃)₂(Me)₂], 2b

Ad una soluzione di [Pt₂(bipy-2H)(DMSO)₂(Me)₂] (30.0 mg, 0.041 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) si aggiungono 21.5 mg di PPh₃ (0.082 mmol): la soluzione viene mantenuta sotto agitazione ed atmosfera di azoto per 2 h. Trascorso il tempo di reazione si concentra a piccolo volume in vuoto, si tratta con Et₂O e si ha la formazione di un precipitato. Il solido viene filtrato, lavato con dietil etere ed essiccato sotto vuoto per dare il campione analitico come solido giallo. Resa 71%. Mp>260°C Anal. Calc. per C₄₈H₄₂N₂P₂Pt₂·H₂O: C, 51.61%, H, 3.97%, N, 2.51%. trovato: C, 51.56%, H, 3.12%, N, 2.48%. ¹H NMR CDCl₃: 8.13 (m, 2H, J_{Pt-H}=42Hz, J_{H-H}= J_{P-H} =ca. 6.5 Hz, H_{4/4'}); 7.76 (m, 12H, H_O PPh₃); 7.40 (m, 20H, H_p+H_m (PPh₃)+H_{6/6'}); 6.57 (m, 2H, J_{H-H}= 5.4 Hz, J_{H-H}= 7.5 Hz, J_{P-H}=2.1 Hz, H_{5/5'}); 0.62 (d, 6H, J_{P-H}= 7.4 Hz, J_{Pt-H}= 81.4 Hz, CH₃-Pt). ³¹P NMR, CDCl₃: 33.29 (¹J_{Pt-P}=2347 Hz).

Sintesi di [Pt₂(bipy-2H)(CO)₂(Me)₂], 2c

In una soluzione di [Pt₂(bipy-2H)(DMSO)₂(Me)₂] (25.0 mg, 0.034 mmol) in 15 mL di CH₂Cl₂, si gorgoglia CO. Dopo tre ore si concentra la soluzione a piccolo volume

e per aggiunta di dietil etere si ha la formazione di un precipitato. Il solido così formato viene filtrato, lavato con Et₂O ed essiccato sotto vuoto per dare il campione analitico come solido arancione. Resa 90%. Mp (dec.) 255°C, anal calc. per C₁₄H₁₂N₂Pt₂: C, 26.67%, H, 1.92%, N, 4.44%, trovato: C, 26.68%, H, 1.48%, N, 4.18%, ¹H NMR CDCl₃: 8.27 (dd, 2H, J_{H-H}= 5.4 Hz, J_{H-H}= 1.4 Hz, J_{Pt-H}=22 Hz, H_{6/6'}), 8.16 (dd, 2H, J_{H-H}=7.4 Hz, J_{H-H}=1.3 Hz, J_{Pt-H}=45 Hz, H_{4/4'}), 7.20 (m, 2H, parzialmente sovrapposto al solvente H_{5/5'}), 1.17(s, 6H, J_{Pt-H}= 83.8 Hz, CH₃-Pt). FT-IR Nujol, 2048 cm⁻¹, s.

Sintesi di [Pt₂(bipy-2H)(3,5-Me₂py)₂(Me)₂], 2d

Ad una sospensione di [Pt₂(bipy-2H)(DMSO)₂(Me)₂] (50.0 mg, 0.068 mmol) in 15 mL di acetone, si aggiungono 1.37 mmol di 3,5-Me₂py. La sospensione viene mantenuta sotto agitazione e a 55 °C per 8h. Trascorso il tempo di reazione si concentra il solvente a piccolo volume e si aggiunge dietil etere. Si filtra il solido, si lava con Et₂O e si essicca sotto vuoto a dare il campione analitico come solido giallo. Resa 76%. Mp >260°C, anal calc. per C₂₆H₃₀N₄Pt₂ C 39.59%, H 3.83%, N 7.10%, trovato: C 93.17%, H 3.54%, N 6.80%, ¹H NMR CDCl₃: 8.52 (s, 4H, J_{Pt-H}=23.4 Hz, H_{oLutidina}), 8.62 (s, 2H, J_{Pt-H}=46.2 Hz, H_o), 8.05 (dd, 2H, J_{H-H}=1.2 Hz, J_{H-H}=7.7 Hz, J_{Pt-H}=54.6 Hz, H_{4/4'}), 7.47 (s, 2H, H_{pLutidina}), 7.25 (m, parzialmente sovrapposto al solvente, H_{6/6'}), 7.23, 6.86 (dd, 2H, J_{H-H}=5.1 Hz, J_{H-H}=7.7 Hz, H_{5/5'}), 2.38 (s, CH₃ 3,5-lutidina, 12H), 0.91 (s, J_{Pt-H}=82.8 Hz, 6H, CH₃-Pt).

Sintesi di [Pt(bipy-H)(DMSO)(Cl)], 3a

Ad una soluzione di [Pt(bipy-H)(DMSO)(Me)] (200 mg, 0.451 mmol) in 50 mL di acetone si aggiungono sotto agitazione 2 mL di DMSO e 4.5 mL di una soluzione acquosa 0.1M HCl (0.451mmol).

Dopo 8h la soluzione viene concentrata a piccolo volume: si estrae quindi il complesso **3a** con CH₂Cl₂, si anidrifca la fase organica con Na₂SO₄ e si riconcentra a piccolo volume. Il residuo viene poi trattato con n-esano per formare un precipitato che viene filtrato e lavato con n-esano, ed essiccato in vuoto, a dare il campione analitico come solido giallo, resa 70%. Mp 142 °C, anal calc. per C₁₂H₁₃N₂ClO₂PtS: C, 31.05%, H, 3.14%, N, 5.66%, trovato: C, 31.41 %, H, 2.89%, N, 5.86%. ¹H NMR CDCl₃: δ 9.59 (dd, 1H, J_{H-H}=0.8, 1.6, 5.8 Hz, J_{Pt-H}=36 Hz, H_{6'}); 8.60 (dd, 1H, J_{H-H}=1.5, 8.0 Hz, J_{Pt-H}= 42 Hz, H₄); 8.37 (dd, 1H, J_{H-H}=1.5, 4.5 Hz, H₆); 8.22 (d br, 1H,

$J_{H-H}=7.7$ Hz, $H_{3'}$); 7.98 (td, 1H, $J_{H-H}=1.6$, 7.7 Hz, $H_{4'}$); 7.40 (m, 1H, $J_{H-H}=1.6$, 5.8, 7.7 Hz, $H_{5'}$); 7.08 (dd, 1H, $J_{H-H}=4.5$, 8.0 Hz, $J_{Pt-H}=16.5$ Hz, H_5); 3.65 (s, 6H, $J_{Pt-H}=24.2$ Hz, $CH_3(DMSO)$).

Sintesi di [Pt(bipy-H)(PPh₃)(Cl)], 3b

Ad una soluzione di [Pt(bipy-H)(DMSO)(Cl)] (140mg, 0.304mmol) in CH_2Cl_2 (25 mL) si aggiungono 79.6mg di PPh_3 (0.304mol): la soluzione viene mantenuta sotto agitazione e sotto atmosfera di azoto per 2 h. Quindi si concentra il solvente a piccolo volume sotto vuoto e si tratta con n-esano a dare un precipitato. Il solido così formato viene filtrato, lavato con n-esano ed essiccato sotto vuoto a dare il campione analitico come solido giallo con resa del 88%. Mp > 260°C Anal. Calc. per $C_{29}H_{25}N_2P_2Pt$: C, 51.90%, H, 3.49%, N, 4.32%. trovato: C, 49.21%, H, 3.20%, N, 4.77%. 1H NMR $CDCl_3$: 9.85 (m, 1H, broad, $J_{Pt-H}=31$ Hz, $H_{6'}$); 8.26 (d, 1H, $J_{H-H}=8.2$ Hz, $H_{3'}$); 8.17(dd, 1H, $J_{H-H}=3.1$ Hz, H_6); 8.0 (t, 1H, $J_{H-H}=6.6$ Hz, $J_{H-H}=7.6$ Hz, $H_{4'}$), 7.82-7.62 (m, 6H, H_{oPPh_3}), 7.46-7.36 (m, 10H, $H_{5'}+H_{(m+p)PPh_3}$); 6.85(dd, 1H, $J_{H-H}=5.1$ Hz, $J_{Pt-H}=49$ Hz, H_4), 6.42(dd, 1H, $J_{H-H}=4.5$ Hz, $J_{H-H}=8.35$ Hz, H_5). ^{31}P NMR $CDCl_3$: 23.6(s, $J_{Pt-P}=4285$ Hz, PPh_3).

Sintesi di [Pt(bipy-H)(CO)(Cl)], 3c

In una soluzione di [Pt(bipy-H)(DMSO)(Cl)] (80 mg, 0.17 mmol) in 25 mL di CH_2Cl_2 , si fa gorgogliare CO a temperatura e pressione ambiente. Dopo 3h la soluzione viene concentrata a piccolo volume in vuoto e trattata con n-esano. Il precipitato così formato viene filtrato, lavato con n-esano ed essiccato sotto vuoto a dare il campione analitico come solido giallo, resa 74%. Mp (dec.) 248°C, anal calc. per $C_{11}H_7ClNOPt$ C 31.93, H 1.71, N 6.77, trovato: C 32.25, H 1.04, N 6.75, 1H NMR $CDCl_3$: 9.5 (dd, 1H, $J_{H-H}=4.2$ Hz $J_{Pt-H}=34$ Hz, $H_{6'}$), 8.45(dd, 1H, $J_{H-H}=1.5$ Hz, $J_{H-H}=3$ Hz H_6), 8.26(dd, 1H, $J_{H-H}=8.1$ Hz, $H_{3'}$), 8.07(td, 1H, $J_{H-H}=1.8$ Hz, $J_{H-H}=8.1$ Hz, $H_{4'}$), 7.78(dd, 1H, $J_{Pt-H}=62.7$ Hz, $J_{H-H}=1.8$ Hz, $J_{H-H}=7.8$ Hz, H_4), 7.53 (m, 1H, $J_{H-H}=1.5$ Hz, $J_{H-H}=1.5$ Hz, $J_{H-H}=7.5$ Hz, $H_{5'}$), 7.06(dd, 1H, $J_{Pt-H}=18$ Hz, $J_{H-H}=4.8$ Hz, $J_{H-H}=7.8$ Hz, H_5). FT-IR CH_2Cl_2 2107 cm^{-1} , s.

Sintesi di [Pt(bipy-H)(3,5-Me₂-piridina)(Cl)], 3d

Ad una soluzione di [Pt(bipy-H)(DMSO)(Cl)] (130mg, 0.28mmol) in acetone (25 mL) si aggiungono 0.12 mL di 3,5-Me₂-piridina (1.23mmol, d=0.939g/mL, ca. 4

volte in eccesso): la soluzione viene quindi mantenuta sotto agitazione a riflusso e sotto atmosfera di azoto. Dopo 44 h si concentra il solvente a piccolo volume in vuoto e si aggiunge n-esano a formare un precipitato. Il solido così formato viene filtrato, lavato con n-esano ed essiccato in vuoto a dare il campione analitico come solido giallo. Resa 92%. Mp 210 °C. Anal. Calc. per $C_{17}H_{16}ClN_3Pt$: C, 41.43%, H, 3.27%, N, 8.53%. trovato: C, 41.33%, H, 3.03%, N, 8.64%. 1H NMR $CDCl_3$: 9.67 (s, 1H, $J_{Pt-H}=39.5$ Hz, $J_{H-H}=5.6$ Hz $H_{6'}$); 8.61 (s, 2H, $J_{Pt-H}=23.4$ Hz, $H_{oLutidina}$); 8.3 (dd, 1H, $J_{H-H}=4.56$ Hz, H_6); 8.09 (d, 1H, $J_{H-H}=8.2$ Hz $H_{3'}$), 7.92 (t, 1H, $J_{H-H}=7.65$ Hz, $J_{H-H}=7.4$ Hz, $H_{4'}$), 7.50 (s, 1H, $H_{pLutidina}$), 7.30 (m, 1H, overlap $CDCl_3$, H_5), 6.88 (dd, 1H, $J_{H-H}=4.57$ Hz, $J_{H-H}=7.52$ Hz, H_5), 6.70 (dd, 1H, $J_{Pt-H}=48.3$ Hz, $J_{H-H}=7.8$ Hz, H_4), 2.38 (s, CH_3 3,5-lutidina, 6H).

Sintesi di $[Pt_2(bipy-2H)(DMSO)_2(Cl)_2]$, 4a

Ad una sospensione di $[Pt_2(bipy-2H)(DMSO)_2(Me)_2]$ (84.0 mg, 0.115 mmol) in 40 mL di acetone si aggiungono 2 mL di DMSO e 2.3 mL HCl acquoso 0.1M (0.23mmol). La sospensione viene mantenuta sotto agitazione per 8h, quindi il solvente viene concentrato a piccolo volume. Il solido viene quindi filtrato, lavato con Et_2O ed essiccato in vuoto, a dare il campione analitico come solido giallo. Resa 70%. Mp $>260^\circ C$, anal calc. per $C_{14}H_{18}Cl_2N_2O_2Pt_2S_2$: C 21.80%, H 2.35%, N 3.63%, trovato: C 21.94%, H 1.72%, N 3.53%, 1H NMR $CDCl_3$: 8.95 (d, 2H, $J_{H-H}=6.1$ Hz, $H_{6/6'}$), 6.64 (d, 2H, $J_{H-H}=8.3$ Hz, $H_{4/4'}$), 7.07 (dd, 2H, $J_{H-H}=5.4$ Hz, $J_{H-H}=7.6$ Hz, $H_{5/5'}$), 3.27 (s, 12H, $J_{Pt-H}=23.0$ Hz, CH_3 (DMSO)).

Sintesi di $[Pt_2(bipy-2H)(PPh_3)_2(Cl)_2]$, 4b

Ad una sospensione di $[Pt_2(bipy-2H)(DMSO)_2(Cl)_2]$ (56.1 mg, 0.073 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) si aggiungono 38.2 mg di PPh_3 (0.146mmol): La sospensione diventa subito una soluzione gialla che viene mantenuta sotto agitazione per 2 h. Trascorso il tempo di reazione si concentra il solvente a piccolo volume e per aggiunta di Et_2O si ha la formazione di un precipitato. Il solido viene quindi filtrato, lavato con Et_2O ed essiccato in vuoto per dare il campione analitico come solido giallo. Resa 75%. Mp $>260^\circ C$ Anal. Calc. per $C_{48}H_{42}N_2P_2Pt_2$: C, 48.47%, H, 3.18%, N, 2.46%. trovato: C, 48.61%, H, 2.79%, N, 2.37%. 1H NMR $CDCl_3$: 9.06 (m, 2H, $H_{6/6'}$); 7.81-7.75 (m, 12H, H_o PPh_3); 7.47-7.37 (m, 18H, H_p+H_m (PPh_3)); 6.81 (d,

2H, $J_{H-H} = 7.9$ Hz, $J_{Pt-H} = 44.8$ Hz, $H_{4/4'}$), 6.51 (td, 2H, $J_{H-H} = 6$ Hz, $H_{5/5'}$). ^{31}P NMR $CDCl_3$: 19.55 (s, 2P, $J_{Pt-P} = 4135$ Hz, PPh_3).

Sintesi di $[Pt_2(bipy-2H)(3,5-Me_2-piridina)_2(Cl)_2]$, 4d

Ad una sospensione di $[Pt_2(bipy-2H)(DMSO)_2(Cl)_2]$ (35mg, 0.045mmol) in 20mL di acetone, si aggiungono 0.45mmol di 3,5- Me_2 Pyridine (10 volte in eccesso). La sospensione viene scaldata a riflusso e mantenuta sotto agitazione per 8h, quindi concentrata a piccolo volume e trattata con dietil etere. Il precipitato così formato viene filtrato, lavato con dietil etere ed essiccato sotto vuoto a dare il campione analitico come solido giallo, resa 82%. Mp $>260^\circ C$, anal calc. per $C_{24}H_{24}Cl_2N_4Pt_2$ C 34.75%, H 2.92% , N 6.75%, trovato: C 34.06%, H 2.75% , N 6.34%, 1H NMR $CDCl_3$: 8.90(t, 2H, $J_{Pt-H}=39$ Hz, H_6), 8.86 (s, 4H, $J_{Pt-H}=41.7$ Hz, H_o), 7.5 (s, 2H, $H_{pLutidina}$), 6.78 (d, Sovrapposti, 4H, $H_{6/6'}$, $H_{5/5'}$), 2.38 (s, CH_3 3,5-lutidina, 12H).

Sintesi di $[Pt(bipy^*)(DMSO)(Me)][BF_4]$, 5

Ad una soluzione di $[Pt(bipy-H)(DMSO)(Me)]$ (55.5mg, 0.125 mmol) in acetone si aggiunge sotto agitazione 18-crown-6 $\cdot HBF_4 \cdot H_2O$ in rapporto 1:1. La soluzione risultante viene mantenuta sotto agitazione a temperatura ambiente per 3h, quindi concentrata a piccolo volume e trattata con dietil etere. Il precipitato così formato viene filtrato, lavato con dietil etere ed essiccato sotto vuoto a dare il campione analitico come solido giallo. Resa quantitativa. Mp. $=110^\circ C$ (dec) Anal Calc per: $C_{13}H_{17}BF_4N_2OPtS$: C, 29.39%; H, 3.23%; N, 5.27%, trovato: C, 29.28%; H, 3.09%; N, 4.98%. 1H NMR $CDCl_3$: 13.8 (largo, 1H, NH), 9.95 (dd, 1H, $J_{H-H}=5.7$ Hz, $J_{Pt-H}=ca$ 15 Hz, H_6'), 8.75 (dd, 1H, $J_{H-H}=8.1$ Hz), 8.68 (dd, 1H, $J_{H-H}=5.4$ Hz), 8.51(d, 1H, $J_{H-H}=8.1$ Hz), 8.24 (td, 1H, 7.4 Hz), 7.72-7.60 (m, 2H), 3.30 (s, 6H, $J_{Pt-H}=20.5$ Hz, $CH_3(DMSO)$), 0.78 (s, 3H, $J_{Pt-H} = 81$ Hz, CH_3-Pt). IR (nujol) 3295 m, 3190 m, 1087 s br.

Sintesi di $[Pt(bipy-H)Cl]_2\mu-dppm$, 6

Ad una soluzione di $[Pt(bipy-H)(DMSO)(Cl)]$ (50 mg, 0.107 mmol) in 35mL di CH_2Cl_2 si aggiungono 20.5 mg di dppe (0.053 mmol). La soluzione risultante viene agitata per 3h, quindi si concentra il solvente a piccolo volume e per aggiunta di n-pentano si ha la formazione di un precipitato. Il solido viene filtrato e lavato con n-pentano a dare il campione analitico come solido giallo. Resa 82%. Mp $>250^\circ C$

Anal. Calc. For $C_{45}H_{36}Cl_2N_4P_2Pt \cdot 2H_2O$: C, 46.04%, H, 3.26%, N, 4.77%. Found: C, 45.77%, H, 3.60%, N, 4.49%. 1H NMR $CDCl_3$: 9.57 (m, 2H, J_{Pt-H} = Hz, H_6'), 8.16 (d, 2H, J_{H-H} = 7.8 Hz, H_3'), 8.08 (m, 12H, H_{oPPh_3}), 7.97 (t, 2H, J_{H-H} = 7.5 Hz, H_4'), 7.50 (m, 2H, largo, H_-), 7.42 (t, 2H, J_{H-H} = 7 Hz, H_-), 7.16 (m, 18H, H_{m+pPPh_3}), 6.45 (d, 2H, J_{Pt-H} = ca. 50 Hz, J_{H-H} = 8.1 Hz, H_4), 6.34 (dd, 2H, J_{H-H} = 4.5 Hz, J_{H-H} = 7.8 Hz Me), 5.02 (t, 2H, J_{H-H} = 12.9, CH_2 dppm). ^{31}P NMR $CDCl_3$: 10.37 (s, 1P, $^3J_{Pt-P}$ = 41.9 Hz, $^1J_{Pt-P}$ = 4286 Hz, PPh_3).

Sintesi di $[Pt(bipy-H)(dppe)]Cl$, 7

Ad una soluzione di $[Pt(bipy-H)(DMSO)(Cl)]$ (35mg, 0.075 mmol) in 25mL di CH_2Cl_2 si aggiungono 29.7 mg di dppe (0.075). La soluzione risultante viene mantenuta sotto agitazione per 3h, quindi si concentra il solvente a piccolo volume e per aggiunta di n-pentano si ha la formazione di un precipitato. Il solido così formato, viene filtrato e lavato con n-pentano a dare il campione analitico come solido bianco. Resa 75%. Mp $>250^\circ C$ Anal. Calc. For $C_{36}H_{31}ClN_2P_2Pt \cdot 2H_2O$: C, 52.71%, H, 3.87%, N, 3.63%. Found: C, 52.72%, H, 4.30%, N, 3.42%. 1H NMR $CDCl_3$: 8.43 (d, 1H, J_{H-H} = 7.8 Hz, H_3'), 8.36 (d, 1H, J_{H-H} = ca. 3 Hz, H_6), 8.16 (m, 1H, H_6'), 7.96-7.83 (m, 6H, H_{oPPh_3}), 8.06 (t, 1H, J_{H-H} = 8 Hz, H_4'), 7.60-7.55 (m, 9H, H_{m+pPPh_3}), 7.23 (t, 1H, aromatici), 7.10 (t, 1H, aromatici), 6.7 (t, 1H, aromatici), 2.71 (m, 4H, CH_2 dppe). ^{31}P NMR $CDCl_3$: 52.0 (s, 1P, J_{Pt-P} = 1940 Hz, PPh_2 trans C), 42.5 (s, J_{Pt-P} = 3708 Hz, PPh_2 trans N).

Sintesi di $[Pt(bipy-H)(PPh_3)(I)(Me)_2]$, 8

Ad una soluzione di $[Pt(bipy-H)(PPh_3)(Me)]$ (100 mg, 0.159 mmol) in 35 mL di acetone si aggiungono 0.048 mL di MeI (0.77 mmol cinque volte in eccesso). La soluzione viene scaldata a riflusso e mantenuta sotto agitazione per 3h, quindi si evapora il solvente sino a piccolo volume e si aggiunge n-pentano. Il precipitato così formato viene filtrato, lavato con n-pentano ed essiccato sotto vuoto per dare il campione analitico come solido giallo. Resa 79%. Mp = $169^\circ C$ Anal. Calc. per $C_{30}H_{28}I_2N_2PPt$: C, 46.82%, H, 3.67%, N, 3.64%. trovato: C, 46.95%, H, 3.73%, N, 3.66%. 1H NMR $CDCl_3$: 9.58 (d, 1H, J_{H-H} = 5.5 Hz, J_{Pt-H} = 11 Hz, H_6'), 8.25 (d, 1H, J_{H-H} = 4.1 Hz, H_6), 8.20 (d, 1H, J_{H-H} = 7.39 Hz, H_3'), 7.53 (t, 1H, J_{H-H} = 7.5 Hz, H_4'), 7.26-7.11 (m, 16H, H_{PPh_3} + H_5'), 7.05 (d, 1H, J_{Pt-H} = 45.9 Hz, J_{H-H} = 7.92 Hz, H_4), 6.82 (dd, 1H, J_{Pt-H} = 15 Hz, J_{H-H} = 4.57 Hz, J_{H-H} = 7.92 Hz, H_5), 1.66 (d, 3H, J_{Pt-H} = 71

Hz, $J_{P-H} = 7.8$ Hz, Me), 1.20 (d, 3H, $J_{Pt-H} = 59.9$ Hz, $J_{P-H} = 7.5$ Hz Me). ^{31}P NMR $CDCl_3$: -9.33 (s, $J_{Pt-P} = 970$ Hz, PPh_3).

Sintesi di $[Pt_2(bipy-2H)(DMSO)_2(Cl)(Me)]$, **9**

Ad una soluzione di $[Pt(bipy-H)(DMSO)(Cl)]$ (90.0 mg, 0.194 mmol) in 35mL di toluene si aggiungono 73.9 mg di $[Pt(Me)_2(DMSO)_2]$ (0.194 mmol). La soluzione viene mantenuta sotto agitazione a 80°C per 24h. Trascorso il tempo di reazione si evapora il solvente ed il residuo viene ricristallizzato da CH_2Cl_2/n -pentane. Il solido così ottenuto viene filtrato, lavato con n -pentano ed essiccato in vuoto, a dare il campione analitico con resa del 63%. Mp > 260°C Anal. Calc. per $C_{15}H_{21}ClN_2O_2Pt_2S_2$: C, 23.99%, H, 2.82%, N, 3.73%. trovato: C, 24.14%, H, 2.42%, N, 3.66%. 1H NMR $CDCl_3$: 9.13 (d, 1H, $J_{H-H} = 5.4$ Hz, H_6 , *trans* Me), 8.98 (d, $J_{H-H} = 8.1$ Hz, $J_{Pt-H} = 42.6$ Hz, H_4 , *trans* DMSO), 8.06 (d, $J_{H-H} = 7.5$ Hz, $J_{Pt-H} = 49.8$ Hz, H_4 , *trans* Cl), 7.15 (dd, 1H, $J_{H-H} = 5.8$ Hz, $J_{H-H} = 7.6$ Hz H_5 or H_5'), 7.06 (dd, 1H, $J_{H-H} = 5.5$ Hz, $J_{H-H} = 7.9$ Hz H_5 or H_5'), 3.62 (s, 6H, $J_{Pt-H} = 22.8$ Hz, DMSO *trans* N), 3.23 (s, 6H, $J_{Pt-H} = 19.5$ Hz, DMSO *trans* C), 0.71 (s, 3H, $J_{Pt-H} = 81.3$ Hz, Me).

Sintesi di $[Pt_2(bipy-2H)(DMSO)(PPh_3)(Me)_2]$, **10**

Ad una soluzione di $[Pt(bipy-H)(PPh_3)(Me)]$ (65.8 mg, 0.105 mmol) in 20mL di toluene si aggiungono 40.0 mg di $[Pt(Me)_2(DMSO)_2]$ (0.105 mmol). La soluzione viene mantenuta sotto agitazione e scaldata a riflusso per 8h. Trascorso il tempo di reazione si evapora il solvente ed il residuo viene ricristallizzato da CH_2Cl_2/Et_2O . Il solido così ottenuto viene filtrato, lavato con Et_2O ed essiccato in vuoto, a dare il campione analitico con resa del. Resa 60%. Mp > 250°C Anal. Calc. Per $C_{32}H_{33}N_2OPPt_2S \cdot H_2O$: C, 41.20%, H, 3.78%, N, 3.00%. trovato: C, 41.33%, H, 2.98%, N, 2.97%. 1H NMR $CDCl_3$: 9.14 (d, 1H, $J_{H-H} = 4.03$ Hz, H_6 , *cis* DMSO), 3.13 (m, J_{Pt-H} broad, H_4 , *trans* PPh_3), 8.05 (dd, $J_{H-H} = 7.8$ Hz, $J_{Pt-H} = 42$ Hz, H_4 , *trans* DMSO), 7.78-7.73 (m, 6H, H_{oPPh_3}), 7.42-7.33 (m, 10H, $H_{(m+p)PPh_3} + H_6$, *cis* PPh_3), 7.15 (dd, 1H, $J_{H-H} = 5.5$ Hz, $J_{H-H} = 7.6$ Hz, H_5 , *cis* PPh_3), 6.57 (m, 1H, H_5' , *cis* DMSO), 3.23 (s, 6H, $J_{Pt-H} = 19.2$ Hz, DMSO), 0.67 (s, 3H, $J_{Pt-H} = 80$ Hz, Me), 0.62 (d, 3H, $J_{Pt-H} = 81$ Hz, $J_{Pt-H} = 7.5$ Hz, Me).

Sintesi di [Pt₂(bipy-2H)(Me)(Cl)(DMSO)(CO)], 11

Ad una soluzione di [Pt(bipy-H)(Cl)(DMSO)] in toluene (82.8 mg, 0.20 mmol, 30 mL) si aggiungono sotto agitazione 76.3 mg di [Pt(DMSO)₂Me₂] (0.20 mmol). La soluzione viene mantenuta sotto agitazione e scaldata a riflusso per 4h. Durante il tempo di reazione si ha la formazione di un precipitato. Il solido così formato viene quindi filtrato, lavato con dietil etere ed essiccato sotto vuoto a dare il campione analitico come solido giallo scuro. Resa 90 %, m.p. > 260 °C. (trovato: C, 23.65; H%, 2.08%; N, 3.76%. Calc per C₁₄H₁₅ClN₂O₂Pt₂S: C, 23.99%; H%, 2.16; N%, 4.00%). IR (Nujol, cm⁻¹) 2090, s. NMR: insolubile nei comuni solventi organici.

Sintesi di [(CO)(Cl)Pt^{II}(bipy-2H)Pt^{IV}(Cl)₃Me(DMSO)], 12

Ad una sospensione di 50 mg di [Pt₂(bipy-2H)(CO)(Cl)(DMSO)(Me)] (0.07 mmol) in 25 mL di CH₂Cl₂, si aggiungono 39.2 mg di PhICl₂ (0.14 mmol 2 volte in eccesso). La sospensione viene mantenuta sotto agitazione per un'ora. Trascorso il tempo di reazione, si concentra a piccolo volume ed il solido formato viene filtrato e lavato con di etil etere, a dare il campione analitico con resa del 84%. Mp >260°C, anal calc. per C₁₃H₁₂ClN₂OPt: C 35.26%, H 2.73%, N 6.33%, trovato: C 35.17%, H 2.38%, N 6.11%, ¹H NMR Insolubile nei comuni solventi organici . FT-IR 2112 cm⁻¹, s.

Syntesi di [Pt(bipy^{Me2}-H)(DMSO)(Me)], 13

Ad una soluzione di 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina (241 mg, 1.31 mmol) in toluene (50 mL) vengono aggiunti 205 mg di *cis*-[Pt(Me)₂(DMSO)₂] (0.53 mmol). La soluzione viene mantenuta sotto agitazione, sotto azoto a 110°C. Durante il riscaldamento il colore della soluzione cambia da rosso a giallo. Dopo tre ore la miscela viene raffreddata a temperatura ambiente, concentrata a piccolo volume e trattata con n-esano a formare un precipitato. Il solido viene quindi filtrato, lavato con n-esano e essiccato sotto vuoto a dare il campione analitico come solido giallo, in resa quantitativa. Mp=140°C. Anal. Calc. per C₁₃H₁₆N₂OPtS: C, 35.21%, H, 3.64%, N, 6.32 %. Trovato: C, 35.49%, H, 3.20%, N, 6.42%. ¹H NMR (CDCl₃): ¹H NMR, CDCl₃: 9.46 (s, J_{Pt-H}=14.4Hz, H_{6'}), 8.42 (s, H₆), 8.17 (d, J_{H-H}=7.16Hz , H_{3'}), 7.71 (s, J_{Pt-H}=52.7Hz, H₄), 7.54 (d, J_{H-H}=9.56Hz, H_{4'}), 3.18 (s, J_{Pt-H}=17.96Hz, CH₃ DMSO), 2.34 (s, CH₃ bipy), 2.31 (s, CH₃ bipy), 0.69 (s, J_{Pt-H}= 82Hz, CH₃-Pt).

Sintesi di [Pt(bipy^{Me2}-H)(DMSO)(Cl)], 14a

Ad una soluzione di [Pt(bipy^{Me2}-H)(DMSO)(Me)] (246 mg, 0.52 mmol) in 50 mL di acetone si aggiungono sotto agitazione 2 mL di DMSO e 5.23 mL di una soluzione acquosa 0.1M HCl (0.052mmol).

Dopo 8h la soluzione si concentra a piccolo volume: si estrae quindi il complesso con CH₂Cl₂, si anidifica la fase organica con Na₂SO₄ e si riconcentra a piccolo volume. Il residuo viene poi trattato con n-esano per formare un precipitato che viene filtrato, lavato con n-esano, ed essiccato in vuoto, a dare il campione analitico come solido giallo, resa 71%. Mp 186 °C, anal calc. per C₁₄H₁₇ClN₂OPtS: C, 34.18, H, 3.48, N, 5.70, trovato: C, 31.39 %, H, 3.41% , N, 5.66%. ¹H NMR, CDCl₃: 9.39 (s, 1H, J_{Pt-H}=38,7Hz, H_{6'}), 8.43 (s, 1H, J_{Pt-H}=42.92 Hz, H₄), 8.20 (s, 1H, H₆), 8.07 (d, 1H, J_{H-H}=7.32, H_{3'}), 7.7 (d, 1H, J_{H-H}=8.06 Hz, H_{4'}), 3.68 (s, 6H, J_{Pt-H}=22.52Hz, CH₃ DMSO), 2.44 (s, 3H, CH₃ bipy), 2.37, (s, 3H, CH₃ bipy). ¹⁹⁵Pt NMR(600MHz) in CDCl₃: -3800 ppm. ESI-MS: m/z [457 MH-Cl].

Sintesi di [Pt(bipy^{Me2}-H)(PPh₃)(Me)], 14b

Ad una soluzione di **14a** (80.6mg, 0.118mmol) in CH₂Cl₂ (15 mL) si aggiungono 31.0 mg di PPh₃ (0.12mol): La soluzione viene poi mantenuta sotto agitazione e sotto atmosfera di Azoto. Dopo 2h la soluzione viene concentrata a piccolo volume e per aggiunta di n-esano si ha la formazione di un precipitato. Il solido così formato viene poi filtrato, lavato con n-esano ed essiccato sotto vuoto per dare il campione analitico come solido giallo. Resa 72%. Mp 215°C. Anal. Calc. per C₃₀H₂₆ClN₂PtP: C, 55.30%, H, 3.88%, N, 4.14%. trovato: C, 54.87%, H, 3.79%, N, 4.41%.

Sintesi di [Pt(bipy^{Me2}-H)(CO)(Cl)], 14c

In una soluzione di [Pt(bipy^{Me2}-H)(DMSO)(Cl)] (129 mg, 0.267 mmol) in 25 mL di CH₂Cl₂, si fa gorgogliare CO a temperatura e pressione ambiente. Dopo 3h la soluzione viene concentrata a piccolo volume in vuoto e trattata con n-esano. Il precipitato così formato viene filtrato, lavato con n-esano ed essiccato sotto vuoto a dare il campione analitico come solido giallo, resa 70%. Mp dec 192 °C, anal calc. per C₁₃H₁₂ClN₂OPt: C 35.26%, H 2.73%, N 6.33%, trovato: C 35.17%, H 2.38%, N 6.11%, ¹H NMR CDCl₃: 9.19 (s, 1H, J_{Pt-H}= 32.68 Hz, H_{6'}), 8.17(s, 1H, H₆), 8.02(d, 1H, J_{H-H}= 9.6 Hz, H_{4'}), 7.77(d, 1H, J_{H-H}=7.5 Hz, H_{5'}), 7.50(s, 1H, J_{Pt-H}=65 Hz, H₄),

2.38 (s, 3H, CH₃ bipy), 2.28 (s, 3H, CH₃ bipy). ¹⁹⁵Pt NMR (600MHz) CDCl₃: δ=-3961 ppm. FT-IR CH₂Cl₂ 2089 cm⁻¹, s.

Sintesi di [Pt₂(bipy^{Me2}-2H)(CO)(Cl)(DMSO)(Me)], 15

Ad una soluzione di [Pt(bipy^{Me2}-H)(DMSO)(Cl)] in toluene (76 mg, 0.172 mmol) si aggiungono sotto agitazione 65.6 mg di [Pt(DMSO)₂Me₂] (0.172 mmol). La soluzione viene poi riscaldata a riflusso e sotto azoto per 4h. Durante il tempo di reazione si ha la formazione di un precipitato, il solido viene quindi filtrato e lavato con Et₂O, essiccato sotto vuoto per dare il campione analitico come solido giallo scuro, resa 82 %, m.p. > 260 °C. Anal calc. per C₁₆H₂₀ClN₂O₂Pt₂S: calcolato: C, 26.32%; H, 2.76%; N, 3.84%. trovato: C, 26.61%; H, 2.60%; N, 3.89%. ¹H NMR CDCl₃: 8.91(s, 1H, J_{Pt-H}= 17.4Hz, H_{6'}transMe), 8.56 (s, 1H, J_{Pt-H}= 32.2 Hz H₆transCO), 7.97 (s, 1H, J_{Pt-H}= 50.8 Hz, H₄), 7.45 (d, 1H, J_{Pt-H}=60.7 Hz, H_{4'}), 3.17(s, 6H, J_{Pt-H}=18.6 Hz, CH₃ DMSO), 2.28 (s, 6H, CH₃ bipy), 0.65 (s, 3H, J_{Pt-H}= 81.7 Hz CH₃ Pt). ¹⁹⁵Pt NMR (600MHz) CDCl₃: δ_{PtCOCl}=-3828 ppm, δ_{PtDMSOMe}=-3914. ppm. FT-IR 2090 cm⁻¹, s.

Sintesi di [(CO)(Cl)Pt^{II}(bipy^{Me2}-2H)Pt^{IV}(Cl)₂DMSOMe], 16

Ad una sospensione di 68 mg di [Pt₂(bipy^{Me2}-2H)(CO)(Cl)(DMSO)(Me)] (0.09 mmol) in 25 mL di CH₂Cl₂, si aggiungono 25.7 mg di PhICl₂ (0.093 mmol). La sospensione viene mantenuta sotto agitazione per un'ora. Trascorso il tempo di reazione, si concentra a piccolo volume ed il solido formato viene filtrato e lavato con di etil etere, a dare il campione analitico con resa del 90%. Mp >260°C, anal calc. per C₁₃H₁₂ClN₂OPt: C 35.26%, H 2.73%, N 6.33%, trovato: C 35.17%, H 2.38%, N 6.11%, ¹H NMR CDCl₃: 9.19 (s, 1H, J_{Pt-H}= 32.7 Hz, H_{6'}), 8.17(s, 1H, H₆), 8.02(d, 1H, J_{H-H}= 9.6 Hz, H_{4'}), 7.77(d, 1H, J_{H-H}=7.5 Hz, H_{5'}), 7.50(s, 1H, J_{Pt-H}=65 Hz, H₄), 2.38 (s, 3H, CH₃ bipy), 2.28 (s, 3H, CH₃ bipy). FT-IR CH₂Cl₂ 2089 cm⁻¹, s.

Sintesi di [Pt(bipy-H)(Cl)₃(DMSO)], 17a

Ad una soluzione di [Pt(bipy-H)(Cl)(DMSO)] (79.9 mg, 0.236 mmol) in MeCN (10 mL) si aggiunge sotto agitazione una soluzione acquosa di NaAuCl₄, (0.236 mmol in 10 mL, ottenuta da HAuCl₄ e NaHCO₃ in rapporto stechiometrico 1:1). La miscela di reazione viene scaldata a 100°C per 8h. Durante il tempo di reazione si ha formazione di un precipitato giallo, che viene ricristallizzato da CH₂Cl₂/Et₂O il

solido così formato viene filtrato, lavato con Et₂O ed essiccato sotto vuoto a dare il campione analitico come solido giallo pallido. Resa 65 %. Anal. Calc. Per C₁₂H₁₃Cl₃N₂OPtS·H₂O: C, 26.07%; H, 2.74%; N, 5.07%, trovato: C, 25.74%; H, 2.30%; N, 4.79% ¹H NMR CD₂Cl₂: 9.71 (dd, 1H, J_{H-H} = 5.9 Hz, J_{Pt-H} = 25 Hz, H_{6'}), 5.86 (dd, 1H, J_{H-H} = 8.4 Hz, J_{H-H} = 1.2 Hz, J_{Pt-H} = 18 Hz, H₄), 8.46 (dd, 1H, J_{H-H} = 5.4 Hz, J_{H-H} = 1.2 Hz, H₆), 8.40 (dd, 1H, J_{H-H} = 8.0 Hz, J_{H-H} = 1.4 Hz), 8.13 (td, J_{H-H} = 7.7 Hz, J_{H-H} = 1.4 Hz, H_{4'}), 7.60 (m, 1H, H_{5'}), 7.30 (ddd, J_{H-H} = 8.4 Hz, J_{H-H} = 5.4 Hz, J_{Pt-H} = 7 Hz, H₅), 3.93 (s, J_{Pt-H} = 14.3 Hz, CH₃-DMSO).

Sintesi di [Pt(bipy-H)(Cl)₃(DMSO)], 17b

Ad una soluzione di **17a** (50 mg, 0.094 mmol) in acetone (15 mL), si aggiungono 0.9 mmol di 3,5-Me₂Piridina (10 volte in eccesso). La soluzione viene scaldata a 50 °C, mantenuta sotto agitazione e sotto atmosfera di Azoto. Dopo 2h la soluzione viene raffreddata a temperatura ambiente, concentrata a piccolo volume e per aggiunta di n-esano si ha la formazione di un precipitato. Il solido così formato viene poi filtrato, lavato con n-esano ed essiccato sotto vuoto per dare il campione analitico come solido color panna. Resa 69%. Mp 215°C. Anal. Calc. per C₁₇H₁₆Cl₃N₃Pt: C, 36.22%, H, 2.86%, N, 7.45%. trovato: C, 35.67%, H, 2.81%, N, 7.23%. ESI-MS (CH₂Cl₂) m/z 564 [M-Cl]⁺.

Sintesi di [(DMSO)(Cl)Pt(bipy-2H)Pd(μCl)], 18a

Ad una soluzione di [Pt(bipy-H)(DMSO)(Cl)] (131 mg, 0.39 mmol) in 30mL di benzene si aggiungono 91.8 mg di [Pd(OAc)₂] (0.41 mmol, 5% eccesso). La soluzione viene scaldata a 80°C e mantenuta sotto agitazione per 8h, Trascorso il tempo di reazione si filtra la soluzione su celite e si evapora il solvente sotto vuoto. Il residuo viene risolubilizzato in una miscela acetona acqua in rapporto in volume 3:1 a dare una soluzione gialla che viene trattata con un eccesso di LiCl per una notte. Il precipitato così formato viene filtrato e lavato con dietil etere, essiccato sotto vuoto per dare il campione analitico come solido giallo. Resa 65.5%. Mp Anal. Calc. Per C₁₂H₁₂Cl₂N₂OPdPtS: C, 23.83%, H, 2.00%, N, 4.63%. Found: C, 23.87%, H, 1.55%, N, 4.68%. ¹H NMR acetone d₆: 8.83 (d, 1H, J_{H-H} = ca. 4.0 Hz, H₆ *trans* μCl), 8.75 (d, 1H, J_{H-H} = 4.3 Hz, J_{Pt-H} = ca.36 Hz, H_{6'} *trans* DMSO), 8.51 (d, 1H, J_{H-H} = 6.7 Hz, J_{Pt-H} = ca.42Hz, H_{4'} *trans* Cl), 8.24 (dd, 1H, J_{H-H} = 7.5 Hz, H₄ *trans* μCl), 7.04 (dd, 1H, J_{H-H} =

5.6 Hz, $J_{H-H} = 7.6$ Hz H_5 or H_5'), 7.0 (dd, 1H, $J_{H-H} = 5.5$ Hz, $J_{H-H} = 7.9$ Hz H_5 o H_5') 3.61 (s, 6H, $J_{Pt-H} = 25.2$ Hz, DMSO).

Sintesi di $[(PPh_3)(Cl)Pt(bipy-2H)Pd(\mu Cl)]$, 18b

Ad una soluzione di $[Pt(bipy-H)(PPh_3)(Cl)]$ (95 mg, 0.14 mmol) in 20mL di benzene si aggiungono 36.2 mg di $[Pd(OAc)_2]$ (0.161mmol, 10% eccesso). La soluzione viene scaldata a 80°C e mantenuta sotto agitazione per 8h, Trascorso il tempo di reazione si filtra la soluzione su celite e si evapora il solvente sotto vuoto. Il residuo viene risolubilizzato in acetone a dare una soluzione gialla che viene trattata con un eccesso di LiCl per una notte. Il precipitato così formato viene filtrato e lavato con dietil etere, essiccato sotto vuoto per dare il campione analitico come solido giallo. Resa 84%. Anal. Calc. Per $C_{28}H_{21}Cl_2N_2PPdPt*1/2H_2O$: C, 42.15%, H, 2.78%, N, 3.51%. Found: C, 42.04%, H, 2.83%, N, 3.44%. 1H NMR $CDCl_3$: 9.03 (m, 1H, H_6 , *trans* PPh_3), 7.99 (d, 1H, $J_{H-H} = 3$ Hz, H_6 (Pd)), 7.78-7.72 (m, 6H, H_{OPPh_3}) 7.47 – 7.37 (m, 10H, $H_{m+p} + H_4$), 6.97 (m, 1H, broad, H_5), 6.69 (d, 1H, $J_{H-H} = 7.5$ Hz, J_{Pt-H} broad H_4'), 6.33 (m, 1H, H_5'). ^{31}P NMR $CDCl_3$: 18.15(s, $J_{Pt-P} = 4154$ Hz).

Sintesi di $[PtPd(bipy-2H)(PPh_3)_2(Cl)_2]$, 19b

Ad una soluzione di $[(DMSO)(Cl)Pt(bipy-2H)Pd\mu Cl]_2$ (50 mg, 0.83 mmol) in 20 mL di CH_2Cl_2 si aggiungono 43.3 mg di PPh_3 (0.165 mmol). La soluzione viene mantenuta sotto agitazione per 8h. Trascorso il tempo di reazione si filtra la soluzione su celite, si concentra il solvente a piccolo volume e si addiziona dietil etere. Il solido così formato viene filtrato, lavato con dietil etere ed essiccato sotto vuoto per dare il campione analitico come solido giallo. Resa 85%. $Mp > 260^\circ C$ Anal. Calc. Per $C_{46}H_{36}Cl_2N_2P_2PdPt*1/2H_2O$: C, 22.11%, H, 3.52%, N, 2.64%. Found: C, 51.85%, H, 2.67%, N, 2.82%. 1H NMR $CDCl_3$: 9.05 (m, 1H, $J_{Pt-H} = ca. 30$ Hz, H_6 , *trans* PPh_3), 8.85 (m, 1H, (Pd)), 7.81-7.75 (m, 12H, H_{OPPh_3}) 7.47 – 7.38 (m, 18H, H_{m+p}), 6.77 (dd, 1H, $J_{Pt-H} = ca. 42$ Hz, $J_{H-H} = 6$ Hz, H_4), 6.72 (dd, 1H, $J_{H-H} = 1.5$ Hz, $J_{H-H} = 4.5$ Hz, H_4'), 6.52-6.40 (m, 2H, $H_5 + H_5'$). ^{31}P NMR $CDCl_3$: 41.8(s, 1P, Pd), 19.9(s, 1P, $J_{Pt-P} = 4155$ Hz).

Sintesi di [PtPd(bipy-2H)(3,5-Me₂py)₂(Cl)₂], 19d

Ad una soluzione di [Pt(PPh₃)(Cl)(bipy-2H)PdμCl]₂ (37.6 mg, 0.062 mmol) in 20 mL di acetone si aggiungono 0.07 mL di 3,5-lutidina (0.62 mmol, 5 volte eccesso). La soluzione viene mantenuta sotto agitazione e a riflusso per 8h. Trascorso il tempo di reazione si filtra la soluzione su celite e si concentra il solvente a piccolo volume e si addiziona dietil etere. Il solido così formato viene filtrato, lavato con dietil etere ed essiccato sotto vuoto per dare il campione analitico come solido giallo, resa 80% Mp>260°C Anal. Calc. Per C₂₄H₂₄Cl₂N₄PdPt*H₂O: C, 37.98%, H, 3.45%, N, 7.38%. Found: C, 37.81%, H, 3.08%, N, 7.18%. ¹H NMR CD₂Cl₂: 8.81 (dd, 1H, J_{Pt-H}= ca. 29 Hz, J_{H-H}= 1.14 Hz, J_{H-H}= 5.57 Hz H_{6'}), 8.64 (dd, 1H, J_{H-H}= 1.4 Hz, J_{H-H}= 5.03 Hz H₆), 8.56 (s, 2H, H_{o_lutidina}) 8.52 (s, 2H, H_{o_lutidina}), 7.53 (s, 2H, H_{p_lutidina}), 6.85-6.64 (m, 4H, H₄-H₄H₅H_{5'}), 2.37 (s, 6H, CH₃lutidina)

Sintesi di [(PPh₃)(Cl)Pt(bipy-2H)Pd(3,5-Me₂py)(Cl)], 20

Ad una soluzione di [Pt(PPh₃)(Cl)(bipy-2H)PdμCl]₂ (51.7 mg, 0.066 mmol) in 30 mL di CHCl₃ si aggiungono 0.8 mL di 3,5-lutidina (0.66 mmol, ca. 10 volte in eccesso). La soluzione viene mantenuta sotto agitazione per 8h. Trascorso il tempo di reazione si filtra la soluzione su celite, si concentra il solvente a piccolo volume e si addiziona dietil etere. Il solido così formato viene filtrato, lavato con dietil etere ed essiccato sotto vuoto per dare il campione analitico come solido giallo. Resa 63.2%. Mp>260°C. Anal. Calc. Per C₃₅H₃₀Cl₂N₃P₁PdPt*2H₂O: C, 45.10%, H, 3.68%, N, 4.51%. Found: C, 44.82%, H, 3.62%, N, 4.42%. ¹H NMR CDCl₃: 9.07 (m, 1H, J_{Pt-H}= ca. 30 Hz, H_{6'} *trans* PPh₃), 8.66 (d, 1H, J_{H-H}= 5.1 Hz H₆ *trans* lutidina), 8.54 (s, 2H, H_{o_lutidina}) 7.79 – 7.73 (m, 6H, H_{o_PPh3}), 7.50-7.38 (m, 10H, H_{m+p_PPh3} H_{o_lutidina}), 6.89 (dd, 1H, J_{H-H}= 7.5 Hz, H₅ *trans* PPh₃), 6.68 (m, 2H, J_{Pt-H}= ca. 45 Hz H₄ + H_{4'}), 6.34 (dd, 1H, J_{H-H}= 5.37 Hz, J_{H-H}= 7.5 Hz H₅) 2.38 (s, 6H, CH₃lutidina). ³¹P NMR CDCl₃: 18.87 (s, J_{Pt-P}= 4155 Hz).

Sintesi di [(PPh₃)(Cl)Pt(bipy-2H)Pd(acac)], 21

Ad una soluzione di [Pt(bipy-H)(PPh₃)(Cl)] (112 mg, 0.24 mmol) in 15 mL di benzene si aggiungono 65.1 mg di [Pd(OAc)₂] (0.41 mmol, 20% eccesso). La soluzione risultante viene scaldata a 80°C sotto agitazione e sotto atmosfera di azoto quindi filtrata su celite per eliminare tracce di metallo scaricato ed evaporata a secchezza. Il residuo viene risolubilizzato in acetone e trattato con un eccesso di

sodio acetilacetato. La soluzione viene quindi lasciata sotto agitazione per 24h. Durante il tempo di reazione si ha la formazione di un precipitato che viene filtrato e lavato con acetone e poi con Et₂O, a dare il campione analitico con resa dell'86%. Mp >260°C. Anal. Calc. per C₃₃H₂₈ClN₂O₂PPdPt: C, 46.49%, H, 3.31%, N, 3.29%. trovato: C, 46.39%, H, 3.34%, N, 3.32%. ¹H NMR CDCl₃, (400MHz): 8.95 (m, 1H, J_{Pt-H}= 30.34 Hz, H₆), 8.02 (d, J_{H-H}= 4.79 Hz, H₆'), 7.82 (d, J_{H-H}= 7.66 Hz, H₄), 7.72 - 7.68 (m, 6H, H_{OPh3}), 7.41 - 7.30 (m, 9H, H_{m+p_PPh3}), 7.00 (m, 1H, J_{H-H}= 1.91 Hz, J_{H-H}= 7.22 Hz, H₅), 6.61 (d, 1H, J_{Pt-H}= 36.5 Hz, J_{H-H}= 7.7 Hz, H₄'), 6.27 (dd, 1H, J_{H-H}= 6.23 Hz, J_{H-H}= 8.18 Hz, H₅), 5.33(s, 1H, H_{acac}), 2.01(s, 3H, CH_{3acac}), 1.95(s, 3H, CH_{3acac}). ³¹P NMR CDCl₃, (300MHz): 17.5 (s, 1P, PPh₃, J_{Pt-P}=4136 Hz). ¹⁹⁵Pt NMR CDCl₃, (500MHz): -4029ppm, ESI-MS (CH₃CN/H₂O 80/20) m/z 817 [MH-Cl].

Sintesi di [(PPh₃)(Cl)Pt(bipy-2H)Rh(CO)₂(Cl)], 22

Ad una soluzione di 80 mg di [Pt(bipy-H)(PPh₃)(Cl)] (0.123 mmol) in 20 mL di CH₂Cl₂, si aggiungono 24 mg di [Rh(CO)₂μCl]₂ (0.123 mmol). Si lascia reagire per 5h a temperatura ambiente e sotto atmosfera di azoto. Trascorso il tempo di reazione si evapora il solvente sotto vuoto e si aggiunge n-esano per formare un precipitato. Il solido così formato viene filtrato, lavato con n-esano ed essiccato sotto vuoto a dare il campione analitico come solido rosso scuro. Resa 76%. Anal. calc. Per C₃₀H₂₂Cl₂N₂O₂PPtRh·H₂O, C, 41.88%; H, 2.81%; N, 3.26%. trovato C, 41.87%; H, 2.85%; N, 3.31%. ¹H NMR CDCl₃: 10.4 (d, 1H, J_{H-H}= ca. 30Hz, H₆), 10.03 (m, 1H, largo H₆'), 8.68 (d, 1H, J_{H-H}= 7.5 Hz, H₃'), 8.19 (m, 1H, H₄'), 7.80-7.74 (m, 6H, H_{OPh3}), 7.62 (m, 1H, largo, H₅'), 7.46-7.41 (m, 9H, H_{m+p_PPh3}). 7.13 (dd, 1H, J_{Pt-H}= ca. 55 Hz H₄) 6.56 (ddd, 1H, H₅). FT-IR (CH₂Cl₂). 2089 cm⁻¹, s; 2017 cm⁻¹, s.

Sintesi di [Pt(bipy)(CH₃)₂(CH₂Cl)Cl], 23

Ad una soluzione di 100.0 mg, [Pt(Me)₂(DMSO)₂] (0.26 mmol), in 30 mL di CH₂Cl₂, si aggiungono 41.0 mg, di 2,2'-bipiridina. La soluzione rossa viene lasciata sotto agitazione all'aria per 3 giorni. Trascorso il tempo di reazione si concentra la soluzione incolore a piccolo volume e si aggiunge n-esano. Il precipitato così formato viene filtrato e lavato con n-esano a dare il campione analitico come solido color panna. Resa 87%. Anal. calc. per C₁₃H₁₆Cl₂N₂Pt, C, 33.49%; H, 3.46%; N, 6.01%. trovato C, 33.12%; H, 2.97%; N, 5.86%. ¹H NMR CDCl₃: 8.9 (d, 2H, J_{H-H}=

5.7 Hz, H₆), 8.24 (d, 2H, J_{H-H}= 8 Hz, H₃), 8.1 (t, 2H, J_{H-H}= 8 Hz, H₄) 7.7 (t, 2H, J_{H-H}= 6.3 Hz, H₅), 3.6 (s, 2H, J_{H-H}= 53 Hz, CH₂Cl), 1.38 (s, 6H, J_{Pt-H}= 68.3 Hz, CH₃).

Idruri di platino(II) con leganti azotati ciclometallati:

Sintesi di [Pt(bipy^t-H)(Cl)(PPh₃)], 24b

Ad una soluzione di [Pt(bipy^t-H)(Cl)DMSO] (73 mg, 0.140 mmol) in 15 mL di CH₂Cl₂, vengono aggiunti 36.7 mg di di PPh₃ (0.140 mmol). La soluzione risultante viene mantenuta sotto agitazione per 2h, quindi viene concentrata a piccolo volume. Il residuo viene quindi trattato con n-pentano a dare la formazione di un precipitato. Il solido così formato viene filtrato e lavato con n-pentano, essiccato sotto vuoto a dare il campione analitico come solido giallo, resa 88%. Mp>260°C, anal calc. per C₃₂H₃₀ClN₂PPt*H₂O: C,53.22%, H,4.47% , N, 3.88%, trovato: C,53.01%, H,3.86%, N, 3.97%, ¹H NMR CDCl₃: 9.81 (t, 1H, J_{Pt-H}=27 Hz, J_{P-H}=4.5 Hz, H₆); 8.23 (d, 1H, J_{H-H}=7.5 Hz, H₃); 7.95 (t, 1H, J_{H-H}=7.5 Hz, H₄); 7.79 (m, 6H, H_o PPh₃), 7.41 (m, 10H, H_p + H_m + H₅), 6.74 (dd, 1H, J_{Pt-H}=48.6 Hz, J_{P-H}=3 Hz, J_{H-H}=8.4 Hz, H₄), 6.46 (d, 1H, J_{H-H}=8.1 Hz, H₅), 1.28 (s, 1H, CH₃ t-but). ³¹P NMR CDCl₃: 23.65 (s, 1P, J_{Pt-H}=4308 Hz). FT-IR Nujol, 1098 cm⁻¹ (P-C) s.

Sintesi di [Pt(bipy^t-H)(Cl)CO], 24c

In una soluzione di [Pt(bipy^t-H)(Cl)DMSO] (92.2 mg, 0.187 mmol) in CH₂Cl₂ (15 mL), si fa gorgogliare CO a temperatura e pressione ambiente per 3h, quindi si concentra la soluzione a piccolo volume sotto vuoto e si aggiunge n-pentano. Il precipitato così formato viene filtrato, lavato con n-pentano e essiccato sotto vuoto ottenendo il campione analitico come solido giallo, resa 77%. Mp=117°C, anal calc. Per C₁₅H₁₅ClN₂OPt: C, 38.35%, H, 3.22%, N, 5.96%, trovato: C, 38.38%, H, 2.92% , N, 5.78%, ¹H NMR CDCl₃: 9.44 (dd, 1H, J_{H-H}= 5.1 Hz, J_{Pt-H}=34.5 Hz, H₆), 8.29 (dd, 1H, J_{H-H}=7.2 Hz, H₃), 8.04 (td, 1H, J_{H-H}=7.5 Hz, J_{H-H}= 1.5 Hz H₄), 7.66 (d, 1H, J_{H-H}=8.1 Hz, J_{Pt-H}= 60.9 Hz H₄), 7.47 (td, 1H, J_{H-H}=6.6 Hz, J_{H-H}= 1.5 Hz H₅), 7.09 (d, 1H, J_{Pt-H}=10.2 Hz, J_{H-H}= 8.1 Hz, H₅), 1.38 (9H, CH₃), FT-IR CH₂Cl₂, 2.104 cm⁻¹, s.

Sintesi di [Pt(bipy^t-H)(Cl)(3,5-Me₂Py)], 24d

Ad una soluzione di [Pt(bipy^t-H)(Cl)DMSO] (218 mg, 0.420 mmol) in 25 mL di CHCl₃, si aggiungono 4.2 mmol di 3,5-Me₂Py (10 volte in eccesso). La soluzione risultante viene scaldata a riflusso per 8h, quindi concentrata a piccolo volume sotto

vuoto e trattata con n-pentano. Il precipitato così formato viene filtrato, lavato con n-pentano ed essiccato sotto vuoto per dare il campione analitico come solido giallo, resa 95%. Mp dec. at 210°C, anal calc. Per $C_{21}H_{24}ClN_3Pt$: C, 45.95%, H, 4.41%, N, 7.65%, trovato: C, 45.75%, H, 3.82%, N, 7.65%, 1H NMR $CDCl_3$: 9.62 (dd, 1H, $J_{H-H}=5.4$ Hz, $J_{Pt-H}=39.6$ Hz, H_6'), 8.62 (s, 2H, $J_{Pt-H}=46.2$ Hz, H_o), 8.14 (dd, 1H, $J_{H-H}=6.6$ Hz, H_3'), 7.88 (td, 1H, $J_{H-H}=7.8$ Hz, $J_{H-H}=1.5$ Hz H_4'), 7.48 (s, 1H, H_p), 7.23 (m, 1H, sovrapposto con $CDCl_3$, H_5'), 6.94 (d, 1H, $J_{H-H}=8.1$ Hz, H_5), 6.57 (d, $J_{H-H}=8.1$ Hz, $J_{Pt-H}=45$ Hz, 1H, H_4), 2.36 (s, CH_3 3,5-lutidina, 6H), 1.35 (s, CH_3 t-but, 9H).

Sintesi di $[Pt(bipy^{\phi}-H)(Cl)(PPh_3)]$, 25b

Ad una soluzione di $[Pt(bipy^{\phi}-H)(Cl)DMSO]$ (100 mg, 0.185 mmol) in 20 mL di CH_2Cl_2 , vengono aggiunte 0.185 mmol di PPh_3 . La soluzione risultante viene mantenuta sotto agitazione per 2h, quindi viene concentrata a piccolo volume e trattata con n-pentano. Il solido ottenuto viene filtrato, lavato con n-pentano ed essiccato sotto vuoto a dare il campione analitico come solido giallo, resa 97%. Mp $>260^\circ C$, anal calc. per $C_{34}H_{26}ClN_2PPt$: C, 56.40%, H, 3.62%, N, 3.87%, trovato: C, 56.06%, H, 3.88%, N, 3.92%, 1H NMR $CDCl_3$: 9.86 (m, 1H, $J_{Pt-H}=ca. 30$ Hz, H_6'); 8.46 (d, 1H, $J_{H-H}=7.8$ Hz, H_3'); 8.0 (m, 3H, H aromatici + H_4'); 7.85-7.78 (m, 6H, H_o PPh_3), 7.48-7.26 (m, 13H), 6.90 (m, 2H, H_4+H_5 sovrapposti). ^{31}P NMR $CDCl_3$: 23.63 (s, 1P, $J_{Pt-H}=4286$ Hz).

Sintesi di $[Pt(bipy^{\phi}-H)(Cl)CO]$, 25c

In una soluzione di $[Pt(bipy^{\phi}-H)(Cl)DMSO]$ (110 mg) in CH_2Cl_2 (30 mL), si fa gorgogliare CO a temperatura e pressione ambiente per 3h, quindi si concentra la soluzione a piccolo volume sotto vuoto e si aggiunge n-pentano. Il precipitato così formato viene filtrato, lavato con n-pentano e essiccato sotto vuoto ottenendo il campione analitico come solido giallo, resa 97%. Mp=dec. $234^\circ C$, anal. calc. per $C_{17}H_{11}ClN_2OPt$: C, 41.69%, H, 2.26%, N, 5.72%, Trovato: C, 39.82%, H, 1.43%, N, 5.36%, 1H NMR $CDCl_3$: 9.49 (d, 1H, $J_{H-H}=5.2$ Hz, $J_{Pt-H}=34$ Hz, H_6'), 8.4 (d, 1H, $J_{H-H}=7.25$ Hz, H_3'), 8.08-8.06 (m, 3H, $H_o(Ph)+H_4'$), 7.8 (d, 1H, $J_{H-H}=8.0$ Hz, $J_{Pt-H}=61.1$ Hz H_4), 7.52-7.45 (m, 5H, $H_{m+p(Ph)+H_5+H_5'}$), FT-IR Nujol, 2112 cm^{-1} , s.

Sintesi di [Pt(bipy^φ-H)(Cl)(3,5-Me₂Py)], 25d

Ad una soluzione di [Pt(bipy^φ-H)(Cl)DMSO] (340 mg, 0.63 mmol) in 35 mL di CHCl₃, vengono aggiunte 4.2mmol di 3,5-Me₂Py (10 volte in eccesso). La soluzione risultante viene scaldata a riflusso per 8h, quindi concentrata a piccolo volume sotto vuoto e trattata con n-pentano. Il precipitato così formato viene quindi filtrato e lavato con n-pentano, essiccato sotto vuoto per dare il campione analitico come solido giallo, resa 94%. Mp dec. at 235°C, anal calc. Per C₂₃H₂₀ClN₃Pt: C, 48.55%, H, 3.54 %, N, 7.39, % trovato: C, 47.83%, H, 3.01% , N, 7.12%, ¹H NMR CDCl₃: 9.68 (dd, 1H, J_{H-H}= 5.7 Hz, J_{Pt-H}=39.3 Hz, H_{6'}), 8.65 (s, 2H, J_{Pt-H}=44.4 Hz, H_{o_lutidina}), 8.27 (dd, 1H, J_{H-H}=7.8 Hz, H_{3'}), 8.05 (dd, 2H, J_{H-H}=7.2 Hz, H_{oPh}), 7.94 (td, 1H, J_{H-H}=7.8 Hz, H_{4'}), 7.51-7.28 (m, 6H, H₅+H_{5'}+H_{mPh}+H_{pPh}+H_{p_lutidina}), 6.75 (d, 1H, J_{H-H}=8.1 Hz, J_{Pt-H}=40 Hz, H₄), 2.40(s, CH₃ 3,5-lutidina, 6H).

Sintesis di [Pt(bipy^l-H)(H)(PPh₃)], 26b**Metodo A**

Ad una soluzione di [Pt(bipy^l-H)(Cl)(PPh₃)] (70.5 mg, 0.10 mmol) in 30 mL di THF viene aggiunta una soluzione dello stesso solvente di NaBH₄ (0.20 mmol, in 10mL, 2 volte in eccesso). La miscela risultante viene mantenuta sotto agitazione per 1h. Trascorso il tempo di reazione si raffredda a 0°C per cinque minuti, si filtra il residuo su celite e si evapora il solvente sotto vuoto.

Il solido residuo viene poi ricristallizzato da acetone/n-pentano a dare il campione analitico come solido giallo scuro, resa 30%. Mp dec at 150°C, Anal. calc. per C₃₂H₃₁N₂PPt*½H₂O C, 56.63%, H, 4.75%, N, 4.13%, trovato: C, 56.70%, H, 4.43%, N, 4.13%, ¹H NMR acetone D6, 8.34 (d, 1H, J_{H-H}= 7.8 Hz, H_{3'}), 8.18 (ddd, 1H, J_{H-H}= J_{P-H}= 7.8 Hz, H₄), 7.97 (td, 1H, J_{H-H}= 7.5 Hz, J_{H-H}=1.5 Hz, H_{4'}), 7.73 (m, 6H, H_o PPh₃), 7.63 (d, 1H, J_{H-H}= 5.4 Hz, H_{6'}), 7.50 (m, 9H, H_m+ H_p PPh₃), 7.15 (dd, 1H, J_{H-H}= 7.8 Hz, H₅), 6.96 (ddd, 1H, J_{H-H}= 1.5 Hz, J_{H-H}= 5.5 Hz, H_{5'}), 1.39 (s, 9H, CH₃ t-but), -15.95 (d, 1H, J_{P-H}= 24Hz, J_{Pt-H}= 1444 Hz, H⁻) ³¹P{¹H} NMR CDCl₃: 33.6 (s, J_{Pt-P}=2147 Hz). FT-IR Nujol, 2.204 cm⁻¹ (Pt-H) s, 1097 cm⁻¹ (P-C) s.

Metodo B

Ad una soluzione di [Pt(bipy^l-H)(H)]₄ (25mg, 0.061 mmol) in 15 mL di CH₂Cl₂, vengono aggiunte 0.061 mmol di PPh₃. La soluzione risultante viene mantenuta sotto agitazione a temperatura ambiente per dieci min. Il residuo viene concentrato a

piccolo volume e trattato con n-pentano. Il precipitato così formato viene filterato, lavato con n-pentano e essiccato sotto vuoto a dare il campione analitico come solido giallo, resa 59%.

Sintesi di $[\text{Pt}(\text{bipy}^t\text{-H})(\text{H})\text{CO}]$, 26c

6.1 mg $[\text{Pt}(\text{bipy}^t\text{-H})(\text{H})]_4$ (0.014mmol) solido, vengono posti sotto atmosfera di CO ad 1 bar e a temperatura ambiente per 72h, per dare il campione analitico in resa quantitativa. Mp dec. at 70°C, Anal. calc. per $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OPT}$: C, 41.38%, H, 3.70%, N, 6.43%, trovato: C, 41.75%, H, 2.44%, N, 6.52%, ^1H NMR CD_2Cl_2 : 8.61 (d, 1H, $J_{\text{H-H}}=5.31$ Hz, $J_{\text{Pt-H}}=\text{ca.}18\text{Hz}$, H_6), 8.32 (dd, 1H, $J_{\text{H-H}}=7.9$ Hz, H_3), 8.1 (dd, 1H, $J_{\text{H-H}}=7.8$ Hz, $J_{\text{Pt-H}}=60$ Hz, $J_{\text{H-H}}=1.3$ Hz, H_4), 8.03 (td, 1H, $J_{\text{H-H}}=0.4$ Hz, $J_{\text{H-H}}=1.5$ Hz, $J_{\text{H-H}}=7.7$ Hz, H_4), 7.36 (ddd, 1H, $J_{\text{H-H}}=1.4$ Hz, $J_{\text{H-H}}=5.4$ Hz, H_5), 7.16 (d, 1H, $J_{\text{H-H}}=7.8$ Hz, $J_{\text{Pt-H}}=11.2$ Hz, H_5), 1.36 (s, 9H, CH_3 t-but), -12.93 (s, 1H, $J_{\text{Pt-H}}=1459$ Hz, H). FT-IR Nujol, 2.179 cm^{-1} (Pt-H) s, 2048 cm^{-1} (CO) s.

Sintesi di $[\text{Pt}(\text{bipy}^\phi\text{-H})(\text{H})(\text{PPh}_3)]$, 27b

Metodo A

Ad una soluzione di $[\text{Pt}(\text{bipy}^\phi\text{-H})(\text{Cl})\text{PPh}_3]$ (100mg, 0.138 mmol) in 30 mL di THF viene aggiunta una soluzione dello stesso solvente (10mL) di NaBH_4 (0.276 mmol, 2 volte in eccesso). La miscela risultante viene mantenuta sotto agitazione per 1h. Trascorso il tempo di reazione di raffredda a 0°C per cinque minuti, si filtra su celite e si evapora il solvente.

Il solido residuo viene poi ricristallizzato da acetone/n-pentano a dare il campione analitico come solido giallo scuro: resa 30%. Mp dec at 173°C, Anal. calc. per $\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{PPt}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ C, 56.32%, H, 4.31%, N, 3.86%, trovato: C, 56.12%, H, 3.72%, N, 3.71%, ^1H NMR CD_2Cl_2 , 8.46 (d, 1H, $J_{\text{H-H}}=7.5$ Hz, H_3); 8.35 (d, 1H, $J_{\text{H-H}}=1\text{Hz}$, $J_{\text{H-H}}=J_{\text{P-H}}=7.2$ Hz H_4); 8.14 (d, 2H, $J_{\text{H-H}}=7.2$ Hz, H_{OPh}); 7.86 (td, 1H, $J_{\text{H-H}}=1.5$ Hz, $J_{\text{H-H}}=7.8$ Hz H_4), 7.68 (m, 6H, H_{OPPh_3}), 7.62 (d, 1H, $J_{\text{H-H}}=5.4$ Hz, H_6), 7.56 (dd, 1H, $J_{\text{H-H}}=1$ Hz, $J_{\text{H-H}}=7.5$ Hz, H_5); 7.43 (m, 12H, $\text{H}_{(\text{m+p})\text{PPh}_3}+\text{H}_{(\text{m+p})\text{Ph}}$); 6.84 (ddd, 1H, $J_{\text{H-H}}=1.5$ Hz, $J_{\text{H-H}}=7.2$ Hz, H_5); -15.91 (d, 1H, $J_{\text{Pt-H}}=1424$ Hz, $J_{\text{P-H}}=24\text{Hz}$, Pt-H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR CD_2Cl_2 : 32.8 (s, $J_{\text{Pt-P}}=5357$ Hz). FT-IR Nujol, 2.196 cm^{-1} (Pt-H) s, 1097 cm^{-1} (CO) s.

Sintesi di [Pt(bipy^φ-H)(H)CO], 27c

8.0 mg di [Pt(bipy^φ-H)(H)]₄ (0.017mmol) solidi, vengono mantenuti sotto atmosfera di CO ad 1 bar e a temperatura ambiente per 72h, per dare il campione analitico in resa quantitativa. Mp dec. at 107°C, Anal. calc. per C₁₇H₁₂N₂PtO*¹/₅Pt: C, 41.30%, H, 2.45%, N, 5.67%, Trovato: C, 41.34%, H, 1.81%, N, 5.77%, ¹H NMR CD₂Cl₂: 8.68 (dd, 1H, J_{H-H}=0.7 Hz, J_{H-H}=5.3 Hz, J_{Pt-H}=ca.18 Hz, H_{6'}), 8.45 (dd, 1H, J_{H-H}= 0.6 Hz, J_{H-H}= 8.5 Hz, H_{3'}), 8.24 (dd, 1H, J_{H-H}=1.2 Hz, J_{H-H}=7.7 Hz, J_{Pt-H}=60.7 Hz, H₄), 8.12-8.04 (m, 3H), 7.58 (d, 1H, J_{H-H}=7.7 Hz, J_{Pt-H}=11.5 Hz, H₃), 7.51-7.37 (m, 4H), - 12.93 (s, 1H, J_{Pt-H}=1458 Hz, H⁻). FT-IR Nujol, 2175 cm⁻¹ (Pt-H) s, 2046cm⁻¹ (CO) s.

Metodo B

Ad una a soluzione di [Pt(bipy^φ-H)(H)]₄ (25mg, 0.058 mmol) in 15 mL di CH₂Cl₂, vengono aggiunte 0.058 mmol di PPh₃. La soluzione risultante viene mantenuta sotto agitazione a temperatura ambiente per dieci min, quindi concentrata a piccolo volume e trattata con n-pentano. Il precipitato così formato viene filtrato, lavato con n-pentano e essiccato sotto vuoto a dare il campione analitico come solido giallo. resa=75.1%

Sintesi di [Pt(bipy^t-H)(H)]₄, 28**Metod A**

Ad una soluzione di [Pt(bipy^t-H)(Cl)(3,5-lutidina)] (30 mg, 0.53 mmol) in 120mL di THF si aggiungono 1.06 mmol di NaBH₄ (2 volte eccess). La miscela viene mantenuta sotto agitazione per 1h. trascorso il tempo di reazione si raffredda a 0°C per cinque minuti, si filtra su celite e si evapora il solvente sotto vuoto a temperatura ambiente.

Il residuo viene quindi trattato con poco acetone freddo e filtrato, a dare il campione analitico come solido rosso, resa 70%. Mp (dec) 210°C, Anal. calc. Per C₁₄H₁₆N₂Pt: C, 41.28%, H, 3.96%, N, 6.88%, Trovato: C, 41.36%, H, 4.14%, N, 7.12%, ¹H NMR CD₂Cl₂: 8.88 (dd, 1H, J_{H-H}=5.4 Hz, J_{Pt-H}=38 Hz, H_{6'}), 7.97 (1H, J_{H-H}= 7.8 Hz, J_{Pt-H}=49 Hz, H₄), 7.74 (dd, 1H, J_{H-H}=7.7 Hz, H_{3'}), 7.56 (td, 1H, J_{H-H}=7.7 Hz, J_{H-H}=1.5 Hz, H_{4'}), 6.88 (d, 1H, J_{H-H}=7.9 Hz, H₅), 6.52 (td, 1H, J_{H-H}=6.5 Hz, J_{H-H}=1.4 Hz, H_{5'}), 1.32 (s, 9H, CH₃ t-but), -14.46 (s, 1H, J_{Pt-H}= 1011 Hz, J_{Pt-H}= 387 Hz, J_{Pt-H}= 39 Hz, H⁻). ¹⁹⁵Pt NMR(107.5 MHz) in CD₂Cl₂: δ=-4036 ppm.

Metodo B

Ad una soluzione di $[\text{Pt}(\text{bipy}^{\text{I}}\text{-H})(\text{Cl})(\text{DMSO})]$ (120 mg, 0.223 mmol) in 30mL di THF si aggiungono 0.445 mmol di NaBH_4 (2 volte in eccesso). La miscela risultante viene mantenuta sotto agitazione per 1h. trascorso il tempo di reazione si raffredda a 0°C per cinque minuti, si filtra su celite e si evapora il solvente sotto vuoto, a temperatura ambiente.

Il residuo viene trattato con acetone freddo e filtrato a dare il campione analitico come solido rosso. resa 41%

Sintesi di $[\text{Pt}(\text{bipy}^{\text{I}}\text{-H})(\text{H})]_4$, 29**Metodo A**

Ad una soluzione di $[\text{Pt}(\text{bipy}^{\text{I}}\text{-H})(\text{Cl})(3,5\text{-lutidina})]$ (140mg, 0.246 mmol) in 60 mL di THF si aggiungono 0.492 mmol di NaBH_4 (2 volte in eccesso). La miscela risultante viene mantenuta sotto agitazione per 1h, quindi raffreddata a 0°C per cinque minuti e filtrata su celite. La soluzione risultante viene concentrata a piccolo volume a temperatura ambiente.

Il residuo viene quindi precipitato con n-pentano, filtrato e lavato con n-pentano, a dare il campione analitico come solido rosso. resa quantitativa. Mp $>260^\circ\text{C}$. Anal. calc. Per $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Pt}$: C, 44.97%, H, 2.83%, N, 6.56%, trovato: C, 42.35%, H, 3.02%, N, 5.78%, ^1H NMR CD_2Cl_2 : 9.01 (dd, 1H, $J_{\text{H-H}}=5.7$ Hz, $J_{\text{Pt-H}}$ largo, H_6), 8.20 (d, 1H, $J_{\text{H-H}}=7.8$ Hz, $J_{\text{Pt-H}}$ largo, H_4), 8.03 (dd, 2H, $J_{\text{H-H}}=6.9$ Hz, H_o), 7.92 (dd, 1H, $J_{\text{H-H}}=8.1$ Hz, H_3), 7.62 (td, 1H, $J_{\text{H-H}}=7.8$ Hz H_4), 7.50-7.38 (m, 3H, H_m+H_p), 7.31 (d, 1H, $J_{\text{H-H}}=7.8$ Hz H_5), 6.59 (t, 1H, 6Hz, H_5), -14.29 (s, 1H, $J_{\text{Pt-H}}=39$ Hz, $J_{\text{Pt-H}}=389.1$ Hz, $J_{\text{Pt-H}}=1008.9$ Hz). ^{195}Pt NMR(107.5 MHz) in CD_2Cl_2 : $\delta=-4004$ ppm.

Metodo B

Ad una soluzione di $[\text{Pt}(\text{bipy}^{\text{I}}\text{-H})(\text{Cl})(\text{DMSO})]$ (0.223 mmol) in 30mL di THF si aggiungono 0.445 mmol di NaBH_4 (2 volte in eccesso). La miscela risultante viene mantenuta sotto agitazione per 1h. Trascorso il tempo di reazione si raffredda a 0°C per cinque minuti, si filtra su celite e si evapora il solvente sotto vuoto.

Il residuo ottenuto viene lavato con acetone freddo e filtrato a dare il campione analitico come solido rosso. Resa 41%.

Sintesi di [Pt(bipy^φ-H)(D)]₄

Ad una soluzione di [Pt(bipy^φ-H)(Cl)(3,5-lutidina)] (100 mg, 0.176 mmol) in 60 mL di THF si aggiungono 6.87 mg di NaBD₄ (0.2 mmol 15% eccesso) la miscela risultante viene mantenuta sotto agitazione per 2,5h. trascorso il tempo di reazione si raffredda a 0°C, si filtra su celite e si evapora il solvente sotto vuoto a temperatura ambiente.

Il residuo ottenuto viene ricristallizzato da acetone/n-pentano a dare il campione analitico come solido rosso. Resa 62%. Mp>260°C. Anal. calc. Per C₁₆DH₁₁N₂Pt C, 44.86%, H, 3.06%, N, 6.54, % Found: C, 44.55%, H, 3.14%, N, 6.25%, ¹H NMR CDCl₃: 9.01 (d, 1H, J_{H-H}=5.7 Hz, J_{Pt-H} largo, H_{6'}), 8.26 (d, 1H, J_{H-H}= 7.8 Hz, J_{Pt-H} largo, H₄), 8.03 (dd, 2H, J_{H-H}=6.9 Hz, H_o), 7.93 (d, 1H, J_{H-H}=8.1 Hz, H_{3'}), 7.58 (td, 1H, J_{H-H}=7.8 Hz H_{4'}), 7.51-7.40 (m, 3H, H_m+H_p), 7.21 (d, 1H, sovrapposto al CDCl₃, H₅), 6.55 (t, 1H, J_{H-H}= 6Hz, H_{5'}).

Specie idruriche mononucleari con sistemi tridentati N,N,C:

[Pt(N-N-C)H], Procedura generale: Ad una sospensione del corrispondente cloruro [Pt(N-N-C)(Cl)] (0.4 mmol) in THF distillato di fresco, si aggiungono sotto atmosfera di argon e a riflusso, 3 equivalenti di NaBH₄ in tre parti ogni 20 min. Dopo le aggiunte si mantiene la miscela a riflusso per 2h, per dare una sospensione rossa che viene raffreddata in ghiaccio e filtrata su celite. La soluzione risultante viene quindi concentrata a piccolo volume e trattata con n-pentano. Il precipitato così formato viene filtrato, lavato con n-pentano ed essiccato sotto vuoto a dare il campione analitico come solido rosso-arancione. (Tutte le procedure di elaborazione sono state svolte in atmosfera inerte e con tecniche Schlenk).

[Pt(bipy^{benz}-H)]H, 30: Resa 72%, mp 170-175 °C (dec). Anal. calc per C₁₇H₁₄N₂Pt: C, 46.26%; H, 3.20%; N, 6.35%. trovato: C, 45.96%; H, 3.19%; N, 5.98%. ¹H NMR (CD₂Cl₂) : 9.35 (d, 1H, H_{6'}, J_{H-H} 5.4 Hz, J_{Pt-H} 25 Hz); 8.12-7.94 (m, 4H, seganli sovrapposti, H_{4'}, H₄, H_{3'}, H_{3''}), 7.82 (d, 1H, H₃, J_{H-H} = 7.8 Hz); 7.61 (d, 1H, H₅ J_{H-H} = 7.8 Hz); 7.44 (m, 1H, H_{5'}); 7.10 (d, 1H, H_{6''}, J_{H-H} = 7.5 Hz, J_{Pt-H} = 14 Hz); 6.91 (t, 1H, H_{4''}, J_{H-H} = 1.4, 7.5 Hz), 6.83 (t, 1H, H_{5''}, J_{H-H} = 1.8, 7.5 Hz); 4.57 (s, 2H, CH₂); - 13.64 (1H, s, Pt-H, J_{Pt-H} = 1600 Hz). ¹³C NMR (CD₂Cl₂) δ: 50.7 (CH₂), 120.1, 122.8, 122.9, 128.8, 126.1, 126.3, 127.7, 137.3, 137.9, 149.4, 155.4, 155.8 (atomo di

carbonio quaternario), 160.4 (atomo di carbonio quaternario). MS FAB (m/z): 441 [M+], 881 [M2 - H+]. IR (Nujol, cm^{-1}) 2139 s, 1600 s.

[Pt(bipy^{Me2benz}-H)]H, 31: In questo caso il tempo di reazione viene portato a 15 h, con cinque aggiunte di NaBH₄ da 1.5 equiv: Resa 75%, mp 218 °C (dec), Anal. calc per C₁₉H₁₈N₂Pt: C, 48.61%; H, 3.86%; N, 5.97%. Trovato: C, 47.98%; H, 3.27%; N, 5.76%. ¹H NMR (CD₂Cl₂): 9.37 (dd, 1H, H_{6'}, J_{H-H} = 5.5 Hz, J_{Pt-H} = 22 Hz); 8.10 (td, 1H, H_{4'}, J_{H-H} = 1.4, 7.8 Hz); 8.01 (t parzialmente sovrapposto, 1H, H₄, J_{H-H} = 7.8 Hz); 7.99 (d parzialmente sovrapposto, H_{3'}, J_{H-H} = 7.8 Hz), 7.89 (d, H₃, J_{H-H} = 7.8 Hz), 7.79 (2d sovrapposto, 2H, H_{3'}+H₅), 7.44 (m, 1H, H_{5'}, J_{H-H} = 1.4, 5.5, 7.8 Hz), 7.26 (dd, H_{6''}, J_{H-H} = 1.4, 7.5 Hz, J_{Pt-H} = 17 Hz), 6.87 (td, 1H, H_{5''}, J_{H-H} = 1.8, 7.5 Hz), 6.75 (td, 1H, H_{4''}, J_{H-H} = 1.4, 7.5 Hz), 2.09 (s, 6H, CH₃); -13.47 (s, 1H, Pt-H, J_{Pt-H} = 1628 Hz). Tutti i segnali sono stati assegnati sulla base di esperimenti NOE difference e 2d-COSY . MS (FAB) m/z : 469 [M+]. IR (Nujol, cm^{-1}) 2126 s, 1589, 1566.

[Pt(bipy^{Me2benz}-H)]H, 32: Resa 75%, mp 210-212 °C. Anal. calc per C₁₈H₁₆N₂Pt: C, 47.46%; H, 3.51%; N, 6.15%. Trovato: C, 47.35%; H, 3.69%; N, 6.15%. ¹H NMR (CD₂Cl₂): 9.35 (d, 1H, H_{6'}, J_{Pt-H} = 24 Hz, J_{H-H} = 5.2 Hz); 8.06 (td, 1H, H_{4'}, J_{H-H} = 7.9 Hz); 7.99 (t, 1H, H₄, J_{H-H} = 7.9 Hz); 7.96 (d, 1H, H_{3'}, J_{H-H} = 7.9 Hz); 7.92 (d, 1H, H_{3''}, J_{H-H} = 7.5 Hz), 7.88 (d, 1H, H₃, J_{H-H} = 7.9 Hz), 7.61 (d, 1H, H₅, J_{H-H} = 7.9 Hz); 7.44 (m, 1H, H_{5'}); 7.10 (d, 1H, H_{6''}, J_{H-H} = 7.5 Hz); 6.92 (td, 1H, H_{4''}, J_{H-H} = 1.4, 7.5 Hz); 6.87 (td, 1H, H_{5''}, J_{H-H} = 1.8, 7.5 Hz); 4.42 (q, 1H; CHCH₃, J_{H-H} = 7.0 Hz); 1.77 (d, 3H, CH₃, J_{H-H} = 7.0 Hz). -13.52 (1H, s, Pt-H, J_{Pt-H} = 1606 Hz). Tutti I segnali sono stati assegnati con un esperimento 2D-COSY. MS (FAB) m/z : 455 [M+]. IR (Nujol, cm^{-1}) 2157 s. Il deuteruro [Pt(N-N-C)(D)] (N-N-CH) **2**) è stato ottenuto con una procedura analoga a quella precedentemente descritta ma usando NaBD₄ invece di NaBH₄. Resa 50%.

[Pt(bipy^{Ethbenz}-H)]H, 33: Resa 60%, mp 208 °C (dec). Anal. calc per C₁₉H₁₈N₂Pt: C, 48.61%; H, 3.86%; N, 5.97%. Trovato: C, 48.15%; H, 3.98%; N, 5.69%. ¹H NMR (CDCl₃): 9.36 (d, 1H, H_{6'}, J_{H-H} = 5.3 Hz, J_{Pt-H} = 24 Hz); 8.08 (td, 1H, H_{4'}, J_{H-H} = 1.6 Hz, 7.6 Hz); 8.00-7.93 (m, 3H sovrapposto, H₄, H_{3'}, H_{3''}); 7.88 (d, 1H, H₃ J_{H-H} = 7.5 Hz); 7.56 (d, 1H, H₅, J_{H-H} = 7.5 Hz); 7.40 (ddd, 1H, H_{5'}, J_{H-H} = 1.1, 5.3, 7.6 Hz); 7.04 (dd, 1H, H_{6''}, J_{H-H} = 1.8, 7.5 Hz); 6.92 (td, 1H, H_{4''}, J_{H-H} = 1.8, 7.5 Hz); 6.88 (td, 1H, H_{5''},

$J_{H-H}=1.8, 7.5 \text{ Hz}$); 4.00 (t, 1H, C-H, $J_{H-H}=7.5 \text{ Hz}$); 2.28 (m, 1H, CH_2); 2.20 (m, 1H, CH_2); 0.76 (t, 3H, CH_3 , $J_{H-H}=7.5 \text{ Hz}$); -13.56 (s, 1H, Pt-H, $J_{Pt-H}=1606 \text{ Hz}$). IR (Nujol, cm^{-1}): 2156 s, 1592 m, 1568.

Pt(bipy^{2 θ} -H)H, 34a; [Pt(bipy^{2 θ} -H)] μ H, 34b: In questo caso si isola una miscela di idruro terminale (34a) e a ponte (34b), sulla base dello spettro ^1H NMR si trova un rapporto di idruro terminale : a ponte di 5:2. Segnali ^1H NMR selezionati (CDCl_3) 9.45 (d, $J_{H-H}=5.2 \text{ Hz}$, J_{Pt-H} non risolto, H_6' , idruro a ponte); 9.18 (d, $J_{H-H}=5.4 \text{ Hz}$, $J_{Pt-H}=20 \text{ Hz}$, H_6' , idruro terminale); -9.72 (s, Pt-H, $J_{Pt-H}=1460 \text{ Hz}$, idruro terminale); -12.98 (s, Pt-H, $J_{Pt-H}=920 \text{ Hz}$, idruro a ponte).

Ciclometallazione “classica” N,N,C della 6,6' difenil-2,2'-bipiridina

Sintesi di [Pt(bipy^{2 θ} -H)Cl], 35a

Ad una soluzione di $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ (306.5 mg, 0.74 mmol) in H_2O (10 mL) si aggiungono, sotto agitazione, 250 mg di bipy^{2 θ} (0.81 mmol) e si acidifica con 3.7 mL di HCl 2N.

Si lascia la miscela sotto agitazione a riflusso per 5 giorni: si forma un precipitato. Si lascia raffreddare, si filtra, si lava con H_2O , EtOH , Et_2O . Si ottengono 432 mg di prodotto grezzo che viene ricristallizzato da CH_2Cl_2 ed Et_2O a dare il campione analitico, arancione. Resa 43%. $\text{Mp}>260^\circ\text{C}$, Anal Calc per $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{Pt}$, C, 49.12%, H, 2.81%, N, 5.21%. Trovato C, 49.37%, H, 2.94%, N, 4.83%. ^1H NMR (CDCl_3): 7.07 (td, [1H] H_4'' o H_5'' , $J_{H-H}=6.6 \text{ Hz}$, $J_{H-H}=0.9 \text{ Hz}$), 7.13 (td, [1H] H_4'' o H_5'' , $J_{H-H}=9.9 \text{ Hz}$, $J_{H-H}=1.3 \text{ Hz}$), 7.33 (dd, [1H] $\text{H}_{\text{aromatico}}$) 7.55-7.49 (m, [4H] $\text{H}_{\text{aromatici}}$) 7.65 (dd, [1H] H_3'' , $J_{H-H}=7.0 \text{ Hz}$, $J_{Pt-H}=12 \text{ Hz}$), 7.74-7.69 (m, [3H] $\text{H}_{\text{aromatici}}$), 7.69 (dd, [1H] $\text{H}_{\text{aromatico}}$), 7.88 (t, [1H] H_4 o H_4' , $J_{H-H}=8.1 \text{ Hz}$), 7.95 (dd, [1H] H, $J_{H-H}=7.8 \text{ Hz}$, $J_{H-H}=1.3 \text{ Hz}$), 8.05 (t, [1H] H_4 o H_4' , $J_{H-H}=7.7 \text{ Hz}$)

Sintesi di [Pt(bipy^{2 θ} -H)CO]BF₄, 35b

Ad una soluzione di [Pt(bipy^{2 θ} -H)Cl] (60 mg, 0.11 mmol) in acetone (20 mL) si aggiunge una soluzione di AgBF_4 (21.4 mg, 0.11 mmol) in acetone. Nella soluzione viene fatto gorgogliare CO per 12 h. Trascorso il tempo di reazione si concentra a piccolo volume e si precipita con n-esano ottenendo il campione analitico. Resa 50% $\text{Mp}=120^\circ\text{C}$, Anal Calc per: $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{N}_2\text{OPt}$: C, 44.75%, H, 2.45%, N, 4.54%. Trovato: C, 44.17%, H, 2.41%, N, 4.52%. ^1H NMR (CDCl_3): 7.09-7.19 (m, [2H]

H_{aromatici}), 7.50-7.65 (m, [7H] H_{aromatici}), 7.78 (d, [1H] H_{aromatico} J_{H-H}=8.0 Hz), 7.86 (d, [1H] H_{aromatico} J_{H-H}=7.8 Hz), 8.27 (t, [1H] H₄ o H_{4'} J_{H-H}=8.0 Hz), 8.42-8.51 (m, [2H] H₅ o H_{5'}, H₄ o H_{4'}), 8.76 (d, [1H] H₅ o H_{5'} J_{H-H}=7.1 Hz). IR (Nujol, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2108 s (CO), 1066 s, broad (BF₄⁻).

Sintesi di [Pt(bipy^{2θ}-H)H], 35c

Si prepara una soluzione di [Pt(bipy^{2θ}-H)Cl] (135 mg, 0.25 mmol) in THF (90 mL). Si aggiunge una soluzione di NaBH₄ (29.1 mg, 0.77 mmol) in THF e si lascia reagire per 3h. Trascorso il tempo di reazione si concentra la soluzione a piccolo volume e si precipita con n-pentano. Si filtra il prodotto su hirsch ottenendo il campione analitico con resa del 58%. Mp dec a 176°C. Anal Calc per C₂₂H₁₆N₂Pt :C,52.48%, H, 3.20%, N, 5.56%, trovato: C,52.26%, H, 2.99%, N, 5.25%. ¹H NMR (CD₃)₂CO: 6.94-6.88 (m, [2H] H_{aromatici}), 7.53-7.41 (m, [5H] H_{aromatici}), 7.96-7.79 (m, [4H] H_{aromatici}) 8.17-8.04 (m, [2H] H_{aromatici}) 8.38-8.31 (m, [2H] H_{aromatici}) -10.67 (s, [1H], Pt-H, J_{Pt-H}=1504 Hz).IR (Nujol, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2114 (Pt-H).

Sintesi di [Pd(bipy^{2θ}-H)Cl], 36

Ad una soluzione di Na₂[PdCl₄] (176.5 mg, 0.60 mmol) in H₂O (20 mL) si aggiungono, sotto agitazione, 70 mg di bipy^{2θ} (0.65 mmol) e si acidifica con 1,5 mL di HCl 2N.

Si lascia la miscela sotto agitazione a riflusso per 3h: si forma un precipitato giallo. Si lascia raffreddare, si filtra, si lava con H₂O, EtOH ed Et₂O. Si ottengono 80.7 mg di prodotto grezzo che viene ricristallizzato da CH₂Cl₂ ed Et₂O a dare il campione analitico, giallo. Resa 10%. Mp>260°C, Anal calc. per: C₂₂H₁₅ClN₂ Pd: C,58.82%, H, 3.37%, N, 6.24%. Trovato, C,57.46%, H, 3.19%, N, 6.07%. ¹H NMR (CDCl₃): 7.09-7.04 (m, [2H] H_{meta}) 7.35-7.31 (m, [1H] H_{6''}), 7.58-7.50 (m, [4H] H_{aromatici}) 7.60-7.62 (m, [1H] H_{3''}), 7.78-7.70 (m, [3H] H_{aromatici}), 7.90-7.82 (m, [2H] H_{aromatici}), 8.00-7.50 (m, [2H] H₄, H₃ o H_{4'}, H_{3'}).

Sintesi di [Pt(bipy^{2θ}-2H)CO]I₂, 37

Ad una soluzione di [Pt(bipy^{2θ}-2H)CO] (56.1 mg, 0.10 mmol) in CHCl₃ (30 mL) si aggiungono 53.3 mg di I₂ (0.21 mmol) e si lascia reagire per tutta la notte.

Trascorso il tempo di reazione si concentra a piccolo volume e si precipita con n-esano. Il solido marrone scuro viene filtrato e lavato con n-esano a dare il campione

analitico con resa del 73%. $M_p > 250^\circ\text{C}$. Anal Calc per $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{I}_2\text{N}_2\text{OPt}$: C, 35.27%, H, 1.80%, N, 3.58%, trovato: C, 33.50%, H, 1.41%, N, 3.02%. ^1H NMR (CD_2Cl_2): 7.22-7.16 (td, [1H] H_5 o H_4 , $J_{\text{H-H}}=7.5\text{Hz}$, $J_{\text{H-H}}=1.2\text{Hz}$), 7.50-7.41 (m, [2H] $\text{H}_{\text{aromatici}}$), 7.60-7.52 (m, [2H] $\text{H}_{\text{aromatici}}$) 7.80 (d, [1H] H_3) 7.84 (ddd, [1H] H_3 , $J_{\text{H-H}}=8.7\text{Hz}$ $J_{\text{H-H}}=1.5\text{Hz}$ $J_{\text{H-H}}=1.2\text{Hz}$), 7.80 (d, [1H] H_5 , $J_{\text{H-H}}=7.8\text{Hz}$), 7.95 (dd, [1H] H_3 , $J_{\text{H-H}}=7.8\text{Hz}$, $J_{\text{H-H}}=1.2\text{Hz}$), 8.18 (d, [1H] H_4 , $J_{\text{H-H}}=8.1\text{Hz}$ parz. sovrapposto), 8.41-8.10 (m, [5H] $\text{H}_{\text{aromatici}}$). IR (Nujol, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2123.2 (CO)

Reazione tra $[\text{Pt}(\text{bipy}^{2\theta}-2\text{H})\text{DMSO}]$ e HCl

Ad una soluzione di $[\text{Pt}(\text{bipy}^{2\theta}-2\text{H})\text{DMSO}]$ (85 mg, 0.14 mmol) in acetone (40 mL) si aggiungono 1.4 mL di HCl 0.1N (0.14 mmol) e qualche goccia di DMSO. Dopo qualche ora si evapora a secchezza e si solubilizza il prodotto grezzo in CH_2Cl_2 . Si filtra la soluzione su filtro PS (Phase Separator), si concentra a piccolo volume e si precipita con Et_2O ottenendo un solido arancione (A). Si raccolgono le acque madri, si portano a secco e si solubilizzano in CH_2Cl_2 . La soluzione viene concentrata a piccolo volume e trattata con n-pentano. Il solido giallo ottenuto viene filtrato su hirsch a dare il campione analitico (B) con resa del 62%. **Campione A:** Dai dati ^1H NMR risulta essere $[\text{Pt}(\text{bipy}^{2\theta}-\text{H})\text{Cl}]$. **Campione B ($[\text{Pt}(\text{bipy}^{2\theta}-\text{H})\text{Cl}(\text{DMSO})]$):** M_p dec a 130°C . Anal Calc per $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{OPtS}$: C, 46.79%, H, 3.44%, N, 4.55%. Trovato: C, 46.58%, H, 3.57%, N, 4.36%. ^1H NMR (CDCl_3): 3.46 (s, [6H] Me(DMSO) $J_{\text{Pt-H}}=21.2\text{Hz}$), 7.62-7.4 (m, [8H] $\text{H}_{\text{aromatici}}$), 7.92 (d, [2H] H_6 o H_6 , $J_{\text{H-H}}=6.3\text{Hz}$), 8.04 (t, [1H] H_4 , $J_{\text{H-H}}=7.8\text{Hz}$), 8.11 (dd, [2H] H_6 o H_6 , $J_{\text{H-H}}=6.8\text{Hz}$), 8.48 (dd, [1H] H_3 , $J_{\text{H-H}}=7.8\text{Hz}$), 8.60 (d, [1H] H_4 , $J_{\text{H-H}}=8.3\text{Hz}$ $J_{\text{Pt-H}}=35.6\text{Hz}$).

Rollover palladio, inserzione CO nel Pd-C(3)

Sintesi di etil-6-isopropil-2-(piridin-2-il)piridina-3-carbossilato, 38a

Una sospensione di $[\text{Pd}(\text{bipy}^R-\text{H})\text{Cl}]_2$, (100mg) in 40mL di EtOH viene mantenuta sotto agitazione a 60°C , e sotto 40 bar di CO per 24h.

Trascorso il tempo di reazione si tratta la sospensione residua con Na_2CO_3 per 30' e si filtra su celite. La soluzione risultante viene quindi evaporata a secchezza ed estratta con dietil etere. La frazione organica risultante viene filtrata su filtro a pieghe, concentrata per evaporazione a dare il campione analitico come olio. Resa quantitativa, ^1H NMR CDCl_3 : 8.57 (dd, 1H, $J_{\text{H-H}}=1.9\text{Hz}$, H_6), 8.15 (dd, 1H, $J_{\text{H-H}}=7.9\text{Hz}$, H_3), 7.87 (d, 1H, $J_{\text{H-H}}=7.9\text{Hz}$, H_4), 7.85 (td, 1H, $J_{\text{H-H}}=1.9\text{Hz}$, $J_{\text{H-H}}=7.9\text{Hz}$, H_4),

7.32 (m, 1H, $J_{H-H}=1.2$ Hz, H_5'), 7.26 (d, 1H, $J_{H-H}=7.92$ Hz, H_5), 4.20 (dd, 2H, $J_{H-H}=7.1$ Hz, CH_2), 3.15 (sept, 1H, $J_{H-H}=7.0$ Hz, CH^{ip}), 1.33 (d, 6H, $J_{H-H}=7.0$ Hz, CH_3^{ip}), 1.11 (t, 3H, $J_{H-H}=7.1$ Hz, CH_3), FT-IR, 1726 cm^{-1} , s.

Sintesi di etil-6-neopentil-2-(piridin-2-il)piridina-3-carbossilato, 38b

Una sospensione di $[Pd(bipy^R-H)Cl]_2$, (100mg) in 40mL di EtOH era mantenuta sotto agitazione a 60°C , e sotto 40 bar di CO per 24h.

Trascorso il tempo di reazione si tratta la sospensione residua con Na_2CO_3 per 30' e si filtra su celite. La soluzione risultante viene quindi evaporata a secchezza ed estratta con dietil etere. La frazione organica risultante viene filtrata su filtro a pieghe, concentrata per evaporazione a dare il campione analitico come olio. Resa quantitativa, 1H NMR $CDCl_3$: 8.57 (dd, 1H, $J_{H-H}=4$ Hz, H_6'), 8.15 (dd, 1H, $J_{H-H}=7.92$ Hz, H_3'), 7.89 (d, 1H, $J_{H-H}=8.1$ Hz, H_4), 7.82 (td, 1H, $J_{H-H}=1.8$ Hz, $J_{H-H}=8.1$ Hz, H_4'), 7.31 (m, 1H, parzialmente sovrapposto al $CDCl_3$, H_5'), 7.18 (d, 1H, $J_{H-H}=8.1$ Hz, H_5), 4.2 (q, 2H, $J_{H-H}=7.2$ Hz, CH_2 estere), 2.79 (s, 2H, , CH_2^{np}), 1.16 (t, 6H, $J_{H-H}=7.2$ Hz, CH_3^{estere}), 1.01 (s, 9H, CH_3^{np}), FT-IR, 1725 cm^{-1} , s. Massa, $m/z = 299.15 [M + H]^+$.

Sintesi del 6-isopropil-2-(piridin-2-yl)piridina-3-acido carbossilico, (acido-2-(piridin-2-il)-6-isopropil nicotinico), 39a

Una sospensione di etil-6-isopropil-2-(piridin-2-il)piridina-3-carbossilato, (129mg, 0.477 mmol) in 30 mL in una miscela 50:50 di EtOH:H₂O viene trattata con un eccesso di NaOH e mantenuta sotto agitazione a 80°C , per tutta la notte.

La soluzione così ottenuta viene acidificata con CH_3COOH sino ad ottenere un pH < 7. La miscela eterogenea risultante viene estratta 3x30mL con Et₂O. Le fasi organiche vengono quindi essiccate con Na_2SO_4 ed evaporate a secchezza a dare il campione analitico come solido bianco. Resa= 69 %, 1H NMR $CDCl_3$: 8.25 (dd, 1H, $J_{H-H}=ca. 5$ Hz, H_6'), 8.12 (d, 1H, $J_{H-H}=ca. 9$ Hz, H_4), 7.73 (dd, 1H, $J_{H-H}=ca. 9$ Hz, H_3'), 7.61 (td, 1H, $J_{H-H}=ca. 2.2$ Hz, $J_{H-H}=ca. 9$ Hz, H_4'), 7.12 (d, 1H, $J_{H-H}=ca. 9$ Hz, H_5'), 7.00 (ddd, 1H, $J_{H-H}=ca. 1.5$ Hz, $J_{H-H}=ca. 6$ Hz, H_5), 3.2 (sept, $J_{H-H}=ca. 5.7$ Hz, 1H, CH^{ip}), 2.14 (s, 3H, CH_3^{ip}); 2.12 (s, 3H, CH_3^{ip}).

Sintesi del 6-neopentil-2-(piridin-2-yl)piridina-3-acido carbossilico, (acido-2-(piridin-2-il)-6-neopentil nicotinico), 39b

Una sospensione di etil-6-isopropil-2-(piridin-2-il)piridina-3-carbossilato, (178 mg, 0.6 mmol) in 40 mL in una miscela 50:50 di EtOH:H₂O viene trattata con un eccesso di NaOH e mantenuta sotto agitazione a 80°C, per tutta la notte.

La soluzione così ottenuta viene acidificata con CH₃COOH sino ad ottenere un pH acido. La miscela eterogenea risultante, viene estratta con Et₂O (3x30mL). Le fasi organiche vengono quindi essicate con Na₂SO₄ ed evaporate a secchezza a dare il campione analitico come solido bianco. Resa=65%. Anal Calc. Per C₁₆H₁₈N₂O₂*H₂O: C, 66.65; H, 6.99; N, 9.72%; trovato: C, 66.96; H, 6.07; N, 8.69%; ¹H NMR CDCl₃: 8.77 (d, 1H, J_{H-H}=8.0 Hz, H_{6'}), 8.70 (d, 1H, J_{H-H}=8.2 Hz, H₄), 8.58 (dd, 1H, J_{H-H}=4.2 Hz, H_{3'}), 8.10 (td, 1H, J_{H-H}=1.7Hz, J_{H-H}=8.0 Hz, H_{4'}), 7.56 (m, 1H, J_{H-H}=6.3 Hz, H_{5'}), 7.31 (d, 1H, J_{H-H}=8.2 Hz, H₅), 2.81 (s, 2H, CH₂^{np}), 1.01 (s, 9H, CH₃^{np}); ¹³C NMR (CDCl₃): δ 29.4 (CH₃ neopentile); 32.1 ppm; 51.5 ppm; 89.7ppm; 125.1 t, ppm; 127.4 ppm; 139.84 ppm; 142.53 ppm; 143.90 ppm; 149.56 ppm; 155.22 ppm; 162.12 ppm; 168.65 ppm. FT-IR nujol: 1716.34 cm⁻¹.

Sintesi di sistemi carbenici ciclometallati:

Sintesi di [Pt(L1)(DMSO)(Me)₂], 40a

Ad una soluzione di 62 mg di [IL1Ag] (0.151 mmol) in 20 mL di CH₂Cl₂, si aggiungono 57.5 mg di [Pt(Me)₂(DMSO)₂] (0.151 mmol). Si nota subito un'immediata variazione dalla soluzione incolore ad una sospensione color latte che viene mantenuta sotto agitazione e sotto azoto per 6h. Trascorso il tempo di reazione, si filtra su celite ottenendo una soluzione incolore che viene concentrata a piccolo volume e trattata con n-esano per formare un precipitato bianco. Il solido così ottenuto viene filtrato, lavato con n-esano ed essiccato sotto vuoto a dare il campione analitico con resa del 62%. Mp: dec. 120°C. Anal. Calc. per C₁₄H₂₁FN₂OPtS*H₂O: C, 33.80%, H, 4.66%, N, 5.63%. trovato: C, 33.74%, H, 4.05%, N, 5.65%. ¹H NMR C₆D₆, (400MHz): 7.6 (dd, 2H, J_{H-H}= 4.7 Hz, J_{H-H}= 8.8 Hz, H_o), 6.68 (t, J_{H-H}= J_{F-H}= 8.6 Hz, H_m), 6.26 (d, 1H, J_{H-H}= 1.8 Hz, J_{Pt-H}= 6.6 Hz, H_{imid}), 5.96 (d, 1H, J_{H-H}= 1.9 Hz, J_{Pt-H}= 6.6 Hz, H_{imid}), 3.41 (s, 3H, CH_{3,imidaz}), 2.45 (s, 3H, J_{Pt-H}= 15.2 Hz, DMSO), 2.05 (s, 3H, J_{Pt-H}= 14.6 Hz, DMSO), 1.09 (s, 3H, J_{Pt-H}= 80.7 Hz, CH_{3trans dms}), 0.56(s, 3H, CH_{3 trans carbene}), ¹⁹F NMR, CDCl₃: 114.06 (s, 1F), ¹⁹⁵Pt NMR CDCl₃, (129.0 MHz): -3914ppm.

Sintesi di [Pt(L3)(DMSO)(Me)₂], 40b

Ad una soluzione di 100 mg di [IL3Ag] (0.264 mmol) in 30 mL di CH₂Cl₂, si aggiungono 100.1 mg di [Pt(Me)₂(DMSO)₂] (0.264 mmol). Si nota subito un'immediata variazione dalla soluzione incolore ad una sospensione color latte che viene mantenuta sotto agitazione e sotto azoto per 6h. Trascorso il tempo di reazione, si filtra su celite ottenendo una soluzione incolore che viene concentrata a piccolo volume e trattata con n-esano per formare un precipitato bianco. Il solido così ottenuto viene filtrato, lavato con n-esano ed essiccato sotto vuoto a dare il campione analitico con resa del 79%. Mp=140°C. Anal. Calc. per C₁₅H₂₃FN₂OPtS *1/2H₂O: C, 35.85%, H, 4.81%, N, 5.57%. trovato: C, 35.60%, H, 4.59%, N, 5.45%. ¹H NMR C₆D₆, (400MHz): 6.94 (dd, 2H, J_{H-H}= 5.4 Hz, J_{H-H}= 8.8 Hz, H_o), 6.73 (t, 2H, J_{H-H}=J_{F-H}= 8.7 Hz, H_m), 5.92 (dd, 2H, J_{H-H}= 1.9 Hz, J_{H-H}= 12.35 Hz, H_{imidaz}), 5.55 (d, 1H, J_{H-H}= 15.1 Hz, H_{benzilico}), 4.89 (d, 1H, J_{H-H}= 15.1 Hz H_{benzilico}), 3.39 (s, 3H, CH₃ imidaz), 2.51 (s, 3H, J_{Pt-H}= 14.7 Hz, DMSO), 2.38 (s, 3H, J_{Pt-H}= 14.8 Hz, DMSO), 1.14 (s, 3H, J_{Pt-H}= 81.2 Hz CH_{3trans} DMSO), 0.67 (s, 3H, J_{Pt-H}= 63.0 Hz CH_{3trans} Carbene). ¹⁹F NMR C₆D₆: -115.04 (s, 1F). ¹⁹⁵Pt NMR C₆D₆, (129.0 MHz): -4002ppm.

Sintesi di [Pt(L2)(DMSO)(Me)₂], 41

Ad una soluzione di 50 mg di [CIL2Ag] (0.125 mmol) in 20 mL di CH₂Cl₂, si aggiungono 47.6 mg di [Pt(Me)₂(DMSO)₂] (0.125 mmol). Si nota subito un'immediata variazione dalla soluzione incolore ad una sospensione color latte che viene mantenuta sotto agitazione e sotto azoto per 6h. Trascorso il tempo di reazione, si filtra su celite ottenendo una soluzione incolore che viene concentrata a piccolo volume e trattata con n-esano per formare un precipitato bianco. Il solido così ottenuto viene filtrato, lavato con n-esano ed essiccato sotto vuoto a dare il campione analitico con resa del 65%. Anal. Calc. per C₁₉H₂₂F₂N₂OPtS: C, 40.78%, H, 3.96%, N, 5.01%. trovato: C, 41.02%, H, 3.43%, N, 5.30%. ¹H NMR acetoneD₆, (400MHz): 7.98 (dd, 2H, J_{H-H}= 5.0 Hz, J_{H-H}= 8.9 Hz, H_{orto}), 7.63 (s, 2H, H_{imidazol}), 7.30 (t, J_{H-H}=J_{F-H}= 8.6 Hz, H_{meta}), 2.56 (s, 6H, J_{Pt-H}= 15Hz, DMSO), 0.1 (s, 3H, J_{Pt-H}= 82.1 Hz, CH₃), -0.24 (s, 3H, J_{Pt-H}= 65.1 Hz, H_{3 trans} carbene). ¹⁹F NMR acetoneD₆: -115.54 (s, 1F).

Sintesi di [Pt(L1-H)(DMSO)(Me)], 42

Una soluzione di 42 mg di [Pt(L1)(DMSO)(Me)₂] in 20 mL di benzene distillato di fresco viene scaldata a 50°C, mantenuta sotto agitazione e sotto azoto per 2h. Durante la reazione la soluzione passa da incolore a gialla. Trascorso il tempo di reazione si concentra a piccolo volume sotto vuoto e per aggiunta di n-esano si ha la formazione di un precipitato che viene filtrato, lavato con n-esano ed essiccato sotto vuoto per dare il campione analitico come solido giallo. Resa 69%. Mp dec 150°C. Anal. Calc. per C₁₃H₁₇FN₂OPtS: C, 33.69%, H, 3.70%, N, 6.04%. trovato: C, 33.77%, H, 3.44%, N, 6.11%. ¹H NMR benzeneD₆, (400MHz): 8.07 (dd, 1H, J_{Pt-H}= 71.2 Hz, J_{H-H}= 2.4 Hz, J_{H-H}= 10.2 Hz, H_{meta} metallato), 6.65 (td, 1H, J_{H-H}= 2.5 Hz, J_{H-H}= 8.2 Hz, H_{meta}), 6.43 (dd, 1H, J_{Pt-H}= 18 Hz, J_{H-H}= 8.6 Hz, J_{H-H}= 5.0 Hz, H_{orto}), 6.27 (s, 1H, H_{imidaz}), 8.65 (s, 1H, H_{imidaz}), 3.57 (s, 3H, CH₃imidaz), 2.45 (s, 6H, J_{Pt-H}= 16.3 Hz, DMSO), 0.63 (s, 3H, J_{Pt-H}= 63.7 Hz, Pt-CH₃). ¹⁹F NMR benzeneD₆: -118.5 (s, 1F, J_{Pt-F}=55.7 Hz). ¹⁹⁵Pt NMR CDCl₃, (129.0 MHz): -4210ppm.

Sintesi di [Pt(L2-H)(DMSO)(Me)], 43

Una soluzione di 18.6 mg di [Pt(L2)(DMSO)(Me)₂] in 20 mL di benzene distillato di fresco viene scaldata a 50°C, mantenuta sotto agitazione e sotto azoto per 2h. Durante la reazione la soluzione passa da incolore a gialla. Trascorso il tempo di reazione si concentra a piccolo volume sotto vuoto e per aggiunta di n-esano si ha la formazione di un precipitato che viene filtrato, lavato con n-esano ed essiccato sotto vuoto per dare il campione analitico come solido giallo. Resa 69%. ¹H NMR acetoneD₆, (600MHz): 7.95 (d, 1H, J_{H-H}= 1.9 Hz, H_{imidazol}), 7.67 (dd, 2H, J_{H-H}= 4.7 Hz, J_{H-H}= 8.8 Hz, H_{meta} Ph_{free}), 7.52 (d, 1H, J_{H-H}= 2.2 Hz, H_{imidazol}), 7.45 (dd, 1H, J_{H-H}= 4.8 Hz, J_{H-H}= 8.5 Hz, H_{orto} Ph), 7.42 (m, 1H, J_{Pt-H}= sovrapposto H_{orto} a metallazione), 7.31 (m, 2H, H_{meta} Ph_{free}), 6.83 (td, 1H, J_{H-H}= 2.8 Hz, J_{H-H}= 8.4 Hz, H_{4'}), 2.86 (s, 6H, J_{Pt-H}= 16.3 Hz, DMSO), 0.45(s, 3H, J_{Pt-H}= 64 Hz CH₃). ¹⁹F NMR acetoneD₆: -115.49 (s, 1F, F Ph_{free}), -120.01 (s, 1F, J_{Pt-F}=55.0Hz, F Ph_{metallato}). ¹⁹⁵Pt NMR acetoneD₆, (129.0 MHz): -4152ppm.

Tabella 11. Dati Cristallografici:.

Composto	3b	4b·2CHCl₃
Formula	C ₂₈ H ₂₂ ClN ₂ PPt	C ₄₈ H ₃₈ Cl ₈ N ₂ P ₂ Pt ₂
M	648.02	1378.60
Colore	Giallo	Giallo
Sistema cristallino	triclinic	monoclinic
Gruppo spaziale	P-1	P2 ₁ /n
<i>a</i> /Å	10.8349(6)	9.7794(5)
<i>b</i> /Å	13.6678(7)	23.9415(12)
<i>c</i> /Å	17.7696(9)	10.3588(5)
α /°	101.229(1)	90
β /°	100.839(1)	90.000(1)
γ /°	106.739(1)	90
<i>U</i> /Å ³	2386.8(2)	2425.3(2)
<i>Z</i>	4	2
<i>F</i> (000)	1256	1324
<i>D_c</i> /g cm ⁻³	1.803	1.888
<i>T</i> /K	150	295
Dimensioni Cristallo (mm)	0.12x0.21x0.23	0.12x0.14x0.23
μ (Mo-K α) / cm ⁻¹	61.4	63.7
Min. and max. transmiss.		
Factors	0.768-1.000	0.720-1.000
Scan mode	ω	ω
Frame width / °	0.30	0.30
Time per frame / sec	10	20
No. of frames	3660	3360
Detector-sample distance / cm	6.00	6.00
θ -range	3-27	3-28
Reciprocal space explored	full sphere	full sphere
No. of reflections		
(total; independent)	44199, 12219	42242, 6439
<i>R</i> _{int}	0.0285	0.0217
Final <i>R</i> ₂ and <i>R</i> _{2w} indices ^a		
(<i>F</i> ² , all reflections)	0.030, 0.040	0.025, 0.040
Conventional <i>R</i> _I index		
[<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.020	0.018
Reflections with <i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)	9719	5423
No. of variables	595	280
Goodness of fit ^b	0.96	0.98

$$^{(a)} R_2 = [\Sigma(|F_o|^2 - kF_c|^2) / \Sigma F_o|^2], R_{2w} = [\Sigma w / (F_o|^2 - kF_c|^2) / \Sigma w (F_o|^2)^2]^{1/2}$$

^(b) $[\Sigma w (F_o|^2 - kF_c|^2) / (N_o - N_v)]^{1/2}$, where $w = 4F_o|^2 / \sigma(F_o|^2)^2$, $\sigma(F_o|^2) = [\sigma^2(F_o|^2) + (pF_o|^2)^2]^{1/2}$, *N_o* is the number of observations, *N_v* the number of variables, and *p* = 0.02.

Bibliografia:

- ¹ Vedere per esempio, (a) Dupont, J.; Consorti, C.S.; Spencer, J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2527-2571. (b) Albrecht, M.; Gossage, R. A.; Speck, A. L.; van Koten, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11898-11899. (c) Singleton, J. T. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837-1857.
- ² (a) M. Albrecht, R. A. Gossage, A. L. Spek, G. van Koten. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 11898-11899; (b) J. Dupont, M. Pfeffer, J. Spencer. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1917 e riferimenti ivi riportati.
- ³ (a) Lu, W.; Chan, C. W.; Cheung, K. K.; Che, C. M. *Organometallics* **2001**, 2477-2486. (b) Che, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7639-7651. (c) Wong, K. H.; Cheung, K. K.; Chan, M. C. W.; Che, C. M. *Organometallics* **1998**, *17*, 3505-3511. (d) Ionkin, A. S.; Marshall, W. J.; Wang, Y. *Organometallics* **2005**, *24*, 619-627.
- ⁴ Vedere per esempio, (a) Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4055-4082. (b) Fossey, J. S.; Richards, C. J. *Organometallics* **2004**, *23*, 367-373. (c) Lewis, L.N. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 743-749. (d) Dupont, J.; Pfeffer, M.; Spencer, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1917.
- ⁵ Vedere per esempio, Y.-J. Kim, X. Chang, J.-T. Han, M. S. Lim, Soon W. Lee *Dalton Trans.*, **2004**, 3699-3708.
- ⁶ (a) Canty, A. J.; Minchin, N. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1477. (b) Cardenas, D. J.; Echavarren, A. M.; Ramirez de Arellano, C. M. *Organometallics* **1999**, *18*, 3337. (c) Song, D.; Wu, Q.; Hook, A.; Korin, I.; Wang, S. *Organometallics* **2001**, *20*, 4683. (d) Sumby, C. J.; Steel, P. J. *Organometallics* **2003**, *22*, 2358.
- ⁷ (a) Deuschel-Cornioley, C.; Ward, T.; von Zelewsky, A. *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 130. (b) Cave, G. W. V.; Alcock, N. W.; Rourke, J. P. *Organometallics* **1999**, *18*, 1801. (c) Cave, G. W. V.; Fanizzi, F. P.; Deeth, R. J.; Eddington, W.; Rourke, J. P. *Organometallics* **2000**, *19*, 1355. (d) Newman, C. P.; Cave, G. W. V.; Wong, M.; Errington, W.; Alcock, N. W.; Rourke, J. P. *Dalton* **2001**, 2678. (f) Yam, V. W.-W.; Tang, R. P.-L.; Wong, K. M.-C.; Lu, X.-X.; Cheung, K.-K.; Zhu, N. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4066.

- ⁸ (a) Dholakia, S.; Gillard, R. D.; Wimmer, F. L. *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 69, 179. (b) Castan, P.; Dahan, F.; Wimmer, F. L.; Wimmer, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **1990**, 2971. (c) Castan, P.; Labiad, B.; Villemain, D.; Wimmer, F. L.; Wimmer, S. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 479, 153-157
- ⁹ Skapski, A.C.; Sutcliffe, V. F.; Young, G. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 609-611.
- ¹⁰ (a) Parshall, G.W. *Acc. Chem. Res.* **1970**, 3, 139-144. (b) Dehand, J.; Pfeffer, M. *Coord. Chem. Rev.* **1976**, 18, 327-352. (c) Bruce, I. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 73-86. (d) Omae, I. *Chem. Rev.* **1979**, 79, 287-321. e) Omae, I. *Coord. Chem. Rev.* **1979**, 28, 97-115. (f) Omae, I. *Coord. Chem. Rev.* **1980**, 32, 235-271. (g) Constable, E.C. *Polyhedron* **1984**, 9/10, 1037. (h) Rothwell, I.P. *Polyhedron* **1985**, 4, 177-200. (i) Newkome, G. R.; Puckett, W. E.; Gupta, V. K.; Kiefer, G. E. *Chem. Rev.* **1986**, 86, 451. (l) Omae, I. *Organometallic Intramolecular-Coordination Compounds*; Elsevier Science Publishers, Amsterdam, New York, **1986**. (m) Omae, I. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 83, 137. (n) Dunina, V. V.; Zalevskaya, O. A.; Potapov, V. M. *Russ. Chem. Rev.* **1988**, 57 (3), 250. (o) Omae, I.; *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 995-1023.
- ¹¹ Vedere per esempio, (a) van der Ploeg, A. F. M. J.; van Koten, G.; Stam, H. C. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2878. (b) Albrecht, M.; Gossage, R. A.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Koten, G. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1431. (c) Albrecht, M.; Schlupp, M.; Batgon, J.; van Koten, G. *Chem. Commun.* **2001**, 1874. (d) Albrecht, M.; Gossage, R.A.; Frey, U.; Ehlers, A.W.; Baerends, E. J.; Merbach, A. E.; van Koten, G. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 850-855.
- ¹² Vedere per esempio, (a) Albrecht, M.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Koten, G. *Nature* **2000**, 406, 970-974. (b) Steenwinkel, P.; Grove, D. M.; Veldman, N.; Spek, A. L.; van Koten, G. *Organometallics* **1998**, 17, 5647-5655. (c) Albrecht, M.; van Koten, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 3750-3781.
- ¹³ Chi-Kin Koo, Benny Lam, Sze-Kar Leung, Michael Hon-Wah Lam, and Wai-Yeung Wong, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128 (51), pp 16434-16435
- ¹⁴ Vedere per esempio, (a) Slater, J. W.; Lydon, D. P.; Rourke, J. P. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 645, 246-255. (b) Lydon, D. P.; Rourke, J. P. *Chem. Commun.* **1997**, 1741-1742.

- ¹⁵ Vedere per esempio: (a) Lai, S. W.; Cheung, T. C.; Chan, M. C. W.; Cheung, K. K.; Peng, S. M.; Che, C. M. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 255-262. (b) Lai, S. W.; Chan, M. C. W.; Cheung, T. C.; Peng, S. M.; Che, C. M. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4046. (c) Lai, S. W.; Chan, C. W.; Cheung, K. K.; Che, C. M. *Organometallics*, **1999**, *18*, 3327, 3336. (d) Lin, Y. Y.; Chan, S. C.; Chan, M. C. W.; Hou, Y. J.; Zhu, N.; Che, C. M.; Liu, Y.; Wang, Y. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1263-1272. (e) Lu, W.; Mi, B. X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Che, C. M.; Zhu, N.; Lee, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4958-4971. (f) Williams, J. A. G.; Beeby, A.; Davies, E. S.; Weinstein, J. A.; Wilson, C. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8609-8611. (g) Jude, H.; Bauer, J. A. K.; Connick, W. B. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1211-1220.
- ¹⁶ (a) López-Torres, M.; Fernández, A.; Fernández, J. J.; Suárez, A.; Castro-Juiz, S.; Vila, J. M.; Pereira, M. T. *Organometallics* **2001**, *20*, 1350-1353. (b) Tse, M. C.; Cheung, K. K.; Chang, M. C.W.; Che, C. M. *Chem. Commun.* **1998**, 2295-2296. (c) Rodríguez, G.; Albrecht, M.; Schoenmaker, J.; Ford, A.; Lutz, M.; Speck, A. L.; van Koten, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5127-5138. (d) Chase, P.A.; Klein Gebbink R.J.M.; van Koten, G. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4016-4054. (e) Dijkstra, H. P.; Kruithof, C. A.; Ronde, N.; van der Coevering, R.; Ramón, D. J.; Vogt, D.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 675-685. (f) Kleij, A.W.; Kleijn, H.; Jastrzebski, J. T. B. H.; Spek, A. L.; van Koten, G. *Organometallics* **1999**, *18*, 277-285.
- ¹⁷ (a) Cornioley-Deuschel, C.; Ward, T.; von Zelewsky, A. *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 130-133. (b) Cave, G. W. V.; Alcock, N.W.; Rourke, J.P. *Organometallics* **1999**, *18*, 1801. (c) Cave, G. W.V.; Fanizzi, F.P.; Deeth, R.J.; Eddington W.; Rourke, J. P. *Organometallics* **2000**, *19*, 1355. (d) Lu, W.; Chan, M. C. W.; Cheung, K. K.; Che, C. M. *Organometallics* **2001**, *20*, 2477. (e) Newman, C.P.; Cave, G. W. V.; Wong, M.; Errington, W.; Alcock, N. W.; Rourke, J. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2678. (f) Yam, V. W. W.; Tang, R. P. L.; Wong, K. M. C.; Lu, X. X.; Cheung, K. K.; Zhu, N. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4066.
- ¹⁸ A. Zucca, G. L. Petretto, S. Stoccoro, M. A. Cinelli, G. Minghetti, M. Manassero, C. Manassero, L. Male. A. Albinati, *Organometallics* **2006**, *25*, 2253-2265

- ¹⁹ Skapski, A.C.; Sutcliffe, V. F.; Young, G. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 609-611.
- ²⁰ a) A. Zucca, A. Doppiu, M. A. Cinellu, G. Minghetti, S. Stoccoro e M. Manassero. *Organometallics*, **2002**, 21, 783-785; b) A. Doppiu, G. Minghetti, M. A. Cinellu, S. Stoccoro, A. Zucca and M. Manassero, *Organometallics* **2001**, 20, 1148-1152; c) R. Romeo, L. Monsù Scolaro, N. Nastasi, B.E. Mann, G. Bruno and F. Nicolò, *Inorg. Chem.* 1996, **35**, 7691. (b) C. Eaborn, K. Kundu and A. Pidcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1981, 933.
- ²¹ Jonathan S. Owen, Jay A. Labinger,* and John E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8247-8255
- ²² G. Minghetti, S. Stoccoro, M. A. Cinellu, B. Soro, and A. Zucca, *Organometallics* **2003**, 22, 4770-4777)
- ²³ S. Stoccoro , A. Zucca, G. L. Petretto, M. A. Cinellu, G. Minghetti, M. Manassero, *Journal of Organometallic Chemistry* 691 (2006) 4135–4146
- ²⁴ B.J. Wik, I.Ivanovic-Burmazovic, M. Tilset e R. van Eldik, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 3613-3621
- ²⁵ C. K. Johnson, ORTEP, report ORNL-5138. Oak Ridge National laboratory, Oak Ridge, TN, 1976.
- ²⁶ G.Minghetti, A Doppiu, A. Zucca, S. Stoccoro, M.A. Cinellu, M. Manassero and M Sansoni. *Chem. Heterocycl. Compd.* (N.Y.), 1999, **35(8)**, 992-1000.
- ²⁷ A. Zucca, M. A. Cinellu, G. Minghetti, S. Stoccoro and M. Manassero, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 4484-4490.
- ²⁸ Wei Lu, Michael C. W. Chan, Kung-Kai Cheung, and Chi-Ming Che, *Organometallics*, **2001**, 20 (12), 2477-2486
- ²⁹ G. Minghetti, A. Zucca, S. Stoccoro, M. A. Cinellu, *Journal of Organometallic Chemistry*, 481(1994) 195-204
- ³⁰ S. Stoccoro, A. Zucca, G. L. Petretto, M. A. Cinellu, G. Minghetti, M. Manassero, *Journal of Organometallic Chemistry* 691 (2006) 4135–4146
- ³¹ A. Zucca, A. Doppiu, M. A. Cinellu, G. Minghetti, S. Stoccoro, M. Manassero, *Organometallics*, **2002**, 21, 783-785.
- ³² J. Fornie´s, M. A. Go´mez-Saso, A. Martı´n, F. Martı´nez, B. Menjo´n, and J. Navarrete, *Organometallics* **1997**, 16, 6024-6027 e riferimenti ivi citati.

- ³³ Comunicazione personale Sara Crosby, Jonatan P. Rourke, University of Warwick, UK
- ³⁴ (a) Sudhir Achar and Vincent J. Catalano, *Polyhedron*, **11**, **1997**, 1555; (b) Axel Klein^{1*}, Joris van Slageren^{2*}, Stanislav Zálíř, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1917
- ³⁵ (a) Tulip, T.H.; Yamagata, T.; Yoshida, Y.; Wilson, R.D.; Ibers, J.A.; Otsuka, S. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2239. (b) Clark, H.C.; Hampden-Smith, M.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3829. (c) Carmichael, D.; Hitchcock, P.B.; Nixon, J.F.; Pidcock, A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1554. (d) Schwartz, D.J.; Andersen, R.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4014. (e) Minghetti, G.; Bandini, A.L.; Banditelli, G.; Bonati, F.; Szostak, R.; Strouse, C.E.; Knobler, C.B.; Kaesz, H.D. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2331. (f) Minghetti, G.; Albinati, A.; Bandini, A.L.; Banditelli, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 120.
- ³⁶³⁶ e.g. (a) Gavrilova, I.V.; Gel'fman, M.I.; Razumosvskii, V.V. *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **1974**, *19*, 1360. *trans*-[Pt(H)(NH₃)(PPh₃)₂]⁺. (b) Cowan, R.L.; Trogler, W.C. *Organometallics*, **1987**, *6*, 2451. *trans*-[Pt(H)(NHPh)(PEt₃)₂]. (c) Park, S.; Roundhill, D.M.; Rheingold, A.L. *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 3974. *trans*-[Pt(H)(NH₂)(PR₃)₂], [Pt(H)(μ-NH₂)(PR₃)₂] (d) Chang, X.; Lee, K-E.; Kim, Y-J; Lee, S.W. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 4436, *trans*-[Pt(H)(N₃)(PEt₃)₂]. (e) Nelson, J.H.; Schmitt, D.L.; Henry, R.A.; Moore, D.W.; Jonassen, H.B. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2678, *trans*-[Pt(H)(tetrazolato)(PPh₃)₂]. (f) Roundhill, D.M. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 254, *trans*- [Pt(H)(imide)(PPh)₂]. (g) Garcia, J.J.; Casado, A.L.; Iretskii, A.; Adams, M.; Maitlis, P.M. *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 558, 189-192, *trans*-[Pt(H)(C₁₂H₈N)(PR₃)₂] (C₁₂H₈N= carbazolo). (h) Chantson, J.T.; Lotz, S. *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 1315-1324, *trans*-[Pt(H)((1-azolyl)(Pet₃)₂]. (h) Poverenov, E.; Gandelman, M.; Shimon, L.J.W.; Rozenberg, H.; Ben-David, Y.; Milstein, D., *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4673. (i) Grotjahn, D.B.; Gong, Y.; Di Pasquale, A.G.; Zakharov, L.N.; Rheingold, A.L.; *Organometallics*, **2006**, *25*, 5693-5695.
- ³⁷ Holtcamp, M.W.; Labinger J.A.; Bercaw, J.E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 848-849.

- 38 Reinartz, S.; Baik, M-H.; White, P.S.; Brookhart, M.; Templeton, J.L. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4726-4732.
- 39 (a) Fekl, U.; Goldberg, K.I. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6804-6805. (b) Fekl, U.; Kaminsky, W.; Goldberg, K.I. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15286-15287. (c) Klok, S.M.; Goldberg, K.I. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3460-3461. (d) Kostelansky, C.N.; MacDonald, M.G.; White, P.S.; Templeton, J.L. *Organometallics*, **2006**, *25*, 2993-2998. (e) Shiotsuki, M.; White, P.S.; Brookhart, M.; Templeton, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4058-4067.
- 40 Grove, D.M.; Van Koten, G.; Ubbels, H.J.C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 4285-86
- 41 Bayon, J.C.; Kolowich, J.B.; Rasmussen, P.G. *Polyhedron*, **1987**, *6*, 341-343.
- 42 Minghetti, G.; Cinellu, M.A.; Stoccoro, S.; Chelucci, G.; Zucca, A. *Inorg. Chem.*, **1990**, 5137-5138.
- 43 Song, D.; Morris, R.H. *Organometallics*, **2004**, *23*, 4405-4413
- 44 Stoccoro, S.; Zucca, A.; Petretto, G.L.; Cinellu, M.A.; Minghetti, G.; Manassero, M. *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*, 4135-4146.
- 45 (a) Zucca, A.; Doppiu, A.; Cinellu, M.A.; Minghetti, G.; Stoccoro, S.; Manassero, M. *Organometallics* **2002**, *21*, 783-785.
- 46 Still, B. M.; Kumar, P. G. A.; Aldrich-Wright, J. R.; Price, W. S. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 665-686.
- 47 E.C. Constable, R.P.G. Henney, T.A. Leese e D.A. Tocher, J. *Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 513-515.
- 48 G. Sanna, G. Minghetti, A. Zucca, M.I. Pilo, R. Seeber e F. Laschi. *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *305/2*, 189-205.
- 49 F. Albert Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo e M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, Sixth Edition, John Wiley and Sons, New York, 1999, pag. 1077.
- 50 A.J. Downs e J. Adams, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, A. F. Trotman-Dickinson, editor; Pergamon Press, **1973**, 1197-1230
- 51 Giacomo L. Petretto, Tesi di Laurea in Chimica, Università degli studi di Sassari, A.A. 2003-04.
- 52 (a) Nord, G.; Hazell, A. C.; Hazell R. G.; Farver, O. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3429. (b) Spellane, P. J.; Watts, R. J.; Curtis, C. J. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*,

4060. (c) Braterman, P. S.; Heat, G. H.; Mackenzie, A J.; Noble, B. C.; Peacock, R. D.; Yellowlees, L. J. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3425.
- 53 G. Minghetti, A. Doppiu, A. Zucca, S. Stoccoro, M. A. Cinellu, M. Manassero, M. Sansoni, *Chemistry of Heterocyclic Compounds. Vol. 35, No. 8*, **1999**; *Organometallics*, 19, 21, **2000**.
- 54 J. Organomet. Chem. Library, 18, I. Omae, Organometallic Intramolecular-Coordination Compounds, Elsevier, Amsterdam – Oxford – New York – Tokyo, **1986**.
- 55 (a) A. Zucca, S. Stoccoro, M.A. Cinellu, M. Manassero, M. V. Pinna, G. Minghetti. *Organometallics*, 19,21,2000. (b) A. J. Nielson, *J.Chem.Soc. Dalton Trans*, 1981, 205
- 56 McGovern, *The British Journal of Diabetes & Vascular Disease*, Vol. 4, No. 2, 78-85 (2004) , Wang et al., *Am. J. Physiol. Endocrinol. Metab.* **2000**; 279:E50-E59. ; A. Garg and S. M. Grundy , *JAMA*, Vol. 264 No. 6, August 8, **1990** ; Hannan and Davoren *Diabetes Care*, **2001**;24:1301-1301.
- 57 (a) *Angew. Chem.* **1968**, 80, 154; (b) *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 141
- 58 T. Sajoto, P. I. Djurovich, A. Tamayo, M. Yousufuddin, R. Bau, M. E. Thompson, R. J. Holmes and S. R. Forrest, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 7992.
- 59 Crabtree, R. H. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5451.
- 60 Per esempio vedi: (a) S. Nanchen and A. Pfaltz, *Chem.–Eur. J.*, 2006, 12, 4550; (b) S. Burling, B. M. Paine, D. Nama, V. S. Brown, M. F. Mahon, T. J. Prior, P. S. Pregosin, M. K. Whittlesey and J. M. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 1987.
- 61 (a) E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien and M. G. Organ, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, 46, 2768; (b) C. J. O'Brien, E. A. B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G. A. Chass, A. Lough, A. C. Hopkins and M. G. Organ, *Chem.–Eur. J.*, 2006, 12, 4743; (c) O. Navarro, N. Marion, J. Mei and S. P. Nolan, *Chem.–Eur. J.*, 2006, 12, 5142, (d) T. M. Trnka and R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.*, 2001, 34, 18.5
- 62 Herrmann, W. A.; Schutz, J.; Frey, G. D.; Herdtweck, E. *Organometallics* **2006**, 25, 2437.
- 63 Kantchev, E. A. B.; O'Brien, C. J.; Organ, M. G. *Angew. Chem.,Int. Ed.* **2007**, 46, 2768.

- ⁶⁴ (a) Jung, I. G.; Seo, J.; Lee, S. I.; Choi, S. Y.; Chung, Y. K. *Organometallics* **2006**, 25, 4240. (b) Lillo, V.; Mata, J.; Ramirez, J.; Peris, E.; Fernandez, E. *Organometallics* **2006**, 25, 5829. (c) Lillo, V.; Mata, J. A.; Segarra, A. M.; Peris, E.; Fernandez, E. *Chem. Commun.* **2007**, 2184.
- ⁶⁵ (a) Wang, H. M. J.; Lin, I. J. B. *Organometallics* **1998**, 17, 972. (b) Lin, I. J. B.; Vasam, C. S. *Comments Inorg. Chem.* **2004**, 25, 75, (c) Lin, I. J. B.; Vasam, C. S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 642.
- ⁶⁶ C. P. Newman, R. J. Deeth, G.J. Clarkson, J.P. Rourke, *Organometallics* **2007**, 26, 6225-6233
- ⁶⁷ Newman, C. P.; Casey-Green, K.; Clarkson, G. J.; Cave, G. W. V.; Errington, W.; Rourke, J. P. *Dalton Trans.* **2007**, 3170–3182.
- ⁶⁸ (a) Muehlhofer, M.; Strassner, T.; Herdtweck, E.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 660, 121. (b) Baker, M. V.; Brown, D. H.; Simpson, P. V.; Skelton, B. W.; White, A. H.; Williams, C. C. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 5845. (c) Ahrens, S.; Herdtweck, E.; Goutal, S.; Strassner, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1268.
- ⁶⁹ Randell, K.; Stanford, M. J.; Rourke, J. P. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3411.
- ⁷⁰ (a) C. Earbon, K. Kundu, A. Pidcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1981**, 93; R. romeo, L. Monsù Scolaro, *Inorg. Synth.*, **1998**, 32, 153
- ⁷¹ Vogel's *Textbook of Practical Organic Chemistry*, fifth edition, Longman Scientific and Technical Ed., Harlow **1989**
- ⁷² Budzelaar, P. H. M. *gNMR*, version 5.0.6.0; NMR Simulation Program; IvorySoft, **2006**